This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**A propos de ce livre**

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

**Consignes d'utilisation**

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

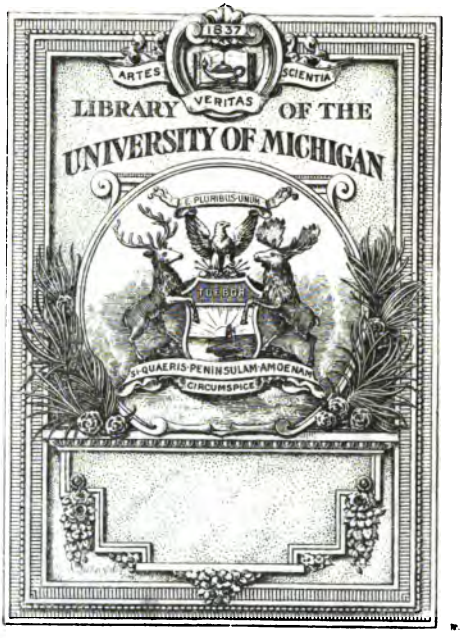
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

**À propos du service Google Recherche de Livres**

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`




Librairie Française.

**H. Welter à Paris**

59, Rue Bonaparte 59.

Librairie étrangère.

Chem Lib
QD
1
.A64

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

---

*SIXIÈME SÉRIE.*

1886.

---

32826

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BOUSSINGAULT,
BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

---

**SIXIÈME SÉRIE. — TOME VIII.**

---

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1886

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

# SUR L'EXISTENCE ET SUR LA FORMATION DES AZOTATES DANS LE RÈGNE VÉGÉTAL;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

## INTRODUCTION.

L'azote est un élément essentiel de tous les êtres vivants; il n'est pas moins nécessaire aux végétaux qu'aux animaux, quoique sa proportion y soit moins considérable. C'est même des végétaux que les animaux tirent en définitive par voie directe ou médiate, l'azote nécessaire à leur constitution. Mais l'origine première de l'azote, qui concourt à former les principes immédiats des végétaux, n'est pas encore complètement éclaircie, non plus que le cycle des transformations que cet élément subit à partir des matières azotées du sol ou de l'atmosphère. Nous avons entrepris de soumettre ces questions à un nouvel examen, à l'aide des ressources de la station de Chimie végétale de Meudon, récemment instituée. Depuis trois ans, nous nous sommes attachés spécialement à l'examen des azotates présents dans les tissus de certaines plantes, ainsi qu'à l'étude de leur origine et de leur rôle en Physiologie végétale. Plusieurs espèces de plantes ont été suivies et analysées dans toutes leurs parties, depuis l'ensemencement jusqu'à la reproduc-

tion des graines, pendant toutes les phases de leur végétation (1).

Ces expériences, appuyées sur des milliers d'analyses, tendent à établir l'existence d'une nouvelle fonction végétale, donnant lieu à la formation des azotates au sein de certains tissus végétaux et durant une période déterminée de la végétation. Elle résulte de l'action de certaines cellules, agissant sans doute à la façon du ferment nitrique de MM. Müntz et Schlœsing; de même que, dans les expériences de M. Lechartier, les cellules des fruits jouent le même rôle que la levure de bière pour développer la fermentation alcoolique. Cette fonction est corrélative avec les phénomènes d'oxydation et de réduction qui s'opèrent dans les tissus et avec les conditions successives de la vie des plantes.

Nous exposerons, dans ce Recueil, la suite de ces expériences, dont une longue série est dès à présent terminée. Des problèmes très importants et très controversés se présentent ici à nous, tels que celui de savoir si le salpêtre, ou plutôt l'acide azotique qui le constitue, préexiste dans les engrais, dans le sol arable, dans l'atmosphère; ou bien s'il est formé par le végétal, au moyen des principes azotés du sol ou des engrais.

Depuis longtemps on avait reconnu la présence des azotates dans certaines plantes. Déjà Stahl (2), il y a un siècle et demi, signale l'existence du nitre dans la Pariétaire, le Tabac et la Fumeterre; il en donne comme preuve la propriété de fuser d'elles-mêmes que présentent ces plantes desséchées, ainsi que la formation des vapeurs rouges par leur fermentation. D'après M. Boussingault, la proportion du nitre dans le Tabac serait parfois si grande dans la vallée du Gange qu'il apparaîtrait à la surface de la plante,

(1) Ce Recueil, 6e série, t. V, p. 388, 393, etc.

(2) *Fundamenta Chymiæ*, Pars II, p. 105; Nuremberg, 1747.

sous forme d'efflorescences salines. On a observé également le nitre dans la Bourrache, qui lui doit ses propriétés diurétiques; dans les Amarantacées, où M. Boutin (1) en a reconnu des doses considérables; dans un certain nombre de plantes examinées par divers observateurs, tels que Vaudin (2), qui l'a trouvé dans les extraits pharmaceutiques; Reichardt (3), qui l'a rencontré en petite quantité dans divers végétaux, et plusieurs autres savants. Rappelons encore la Betterave, où le nitre est signalé depuis plus d'un demi-siècle par les fabricants de sucre et où il a été étudié par un grand nombre d'observateurs, parmi les plus récents desquels nous nous plaisons à citer M. Leplay. La présence du salpêtre dans la Betterave est si importante que le Service des Poudres et Salpêtres, guidé par les travaux de M. Corenwinder et par ceux de M. Faucher (4), a même cherché, dans ces dernières années, à l'utiliser comme agent producteur de cette substance. Les travaux que nous poursuivons jettent un nouveau jour sur ce problème, qui intéresse si vivement la défense nationale.

Nos travaux touchent à toutes ces questions qui importent au plus haut degré à la Physiologie végétale. Nous en partagerons l'exposé en plusieurs Mémoires distincts, contenant :

1° Les *Méthodes d'analyse,* destinées à reconnaître et à doser les azotates dans les plantes;

2° La démonstration de la *présence universelle des azotates dans le règne végétal;*

---

(1) *Comptes rendus,* t. LXXXII, p. 1515; 1874. — Les dosages mêmes sont sans valeur, à cause du peu de correction du procédé d'analyse, lequel est fondé sur le dosage du carbonate de potasse, réputé résulter en totalité de la destruction de l'azotate; tandis que c'est un produit général de la combustion de tous les sels organiques à base de potasse.

(2) *Journal de Chimie médicale,* t. VIII, p. 674, 1832; et t. IX, p. 321; 1833.

(3) *Archiv der Pharm.,* 2e série, t. CXXII, p. 193; 1865.

(4) *Mémorial des Poudres et Salpêtres,* t. I, p. 252; 1883.

3° L'étude des azotates dans les différentes parties d'une plante, aux diverses époques de la végétation ; étude que nous avons exécutée sur un certain nombre d'espèces caractéristiques ;

4° L'examen des diverses sources d'azotates qui peuvent se rencontrer pendant le développement du végétal ; enfin les *conclusions* de toute la série des recherches qui viennent d'être énumérées.

# LES AZOTATES DANS LES VÉGÉTAUX;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

## PREMIER MÉMOIRE.

## MÉTHODES D'ANALYSE.

On a proposé des procédés très divers pour reconnaître et doser les azotates renfermés dans les végétaux, tels que :

1° Procédés indirects, les plus faciles en apparence, fondés sur la reconnaissance ou le dosage de l'un des trois éléments des azotates : azote, oxygène, métal alcalin et spécialement potassium ;

2° Procédés directs, plus ou moins longs et pénibles, fondés sur l'extraction de l'azotate et de l'acide azotique en nature, ou bien sur sa transformation en un dérivé spécifique, tel que le bioxyde d'azote.

### *Procédés indirects.*

Parlons d'abord des procédés indirects, les plus faciles en apparence et les plus expéditifs :

1° *Dosage du carbonate de potasse.* — Quelques au-

teurs dosent les azotates en incinérant la plante et en déterminant le poids des cendres solubles, poids qu'ils regardent comme représenté par du carbonate de potasse, et proportionnel au poids de l'azotate de potasse contenu originairement dans la plante. Tel est le procédé suivi par M. Boutin pour doser l'azotate contenu dans l'*Amarantus blitum*. Ce procédé est réciproque avec celui que Gay-Lussac employait pour doser le salpêtre par déflagration avec un excès de charbon. Mais il n'est pas applicable aux végétaux. En effet, non seulement la cendre des végétaux peut contenir des corps autres que des carbonates; mais le procédé précédent ne serait exact que si la plante ne contenait aucun autre sel de potasse que l'azotate, ce qui n'est jamais le cas : or, tous les sels organiques à base de potasse se changent en carbonate pendant l'incinération. Les erreurs résultant de ce procédé sont sans limites, puisqu'il accuserait les azotates, même dans des plantes qui n'en renferment pas trace, et que, dans aucun cas, il n'existe une proportionnalité nécessaire entre le poids de l'azotate et celui des autres sels de potasse.

2° *Reconnaissance par les phénomènes d'oxydation.* — La présence d'un autre élément, l'oxygène, peut être constatée qualitativement par diverses épreuves susceptibles d'attester ses propriétés oxydantes. C'est ainsi que l'extrait aqueux des plantes riches en salpêtre étant évaporé à sec, le résidu chauffé plus fortement fuse subitement avec production d'étincelles brillantes; parfois il entre en véritable déflagration. Cette réaction a été souvent utilisée comme procédé sommaire propre à indiquer l'existence des azotates dans les végétaux, soit en examinant l'extrait, ou même la plante prise en masse et préalablement desséchée. On opère dans l'obscurité pour saisir les moindres traces de scintillation. A la limite, il laisse quelque incertitude, le charbon très divisé qui résulte de l'incinération ménagée des plantes pouvant s'enflammer

subitement par points. Ce procédé n'a d'ailleurs rien de quantitatif.

On a proposé, Schönbein en particulier, de reconnaître la présence des azotates et des azotites dans un jus végétal par la réaction oxydante de ce jus rendu acide sur l'iodure de potassium, dont l'iode est mis à nu et bleuit l'amidon. C'est là un procédé évidemment fort incertain, la même réaction ayant été aussi proposée pour reconnaître dans les plantes la présence de l'ozone, celle de l'eau oxygénée, ainsi que celle de certains composés oxydants analogues au peroxyde d'éthyle, tels que les dérivés de l'essence de térébenthine. En tout cas, les réactifs usités pour doser les azotates, d'après leur pouvoir oxydant, les protosels de fer, par exemple, ne sauraient être employés quantitativement en présence des principes oxydables contenus dans les extraits végétaux.

3° *Dosage de l'azote total, et distinction de ses divers états de combinaison.* — L'azote est un élément fondamental et caractéristique des azotates. On peut le doser soit en volume, soit à l'état libre, soit sous forme d'ammoniaque, soit enfin sous forme de composé oxygéné. Nous parlerons d'abord des deux premiers dosages.

*Dosage en volume.* — Par les procédés classiques de l'analyse organique, il est facile de doser en bloc l'azote total contenu dans une matière organique. Mais cet azote ne se trouve pas sous une forme unique, telle que celle d'azotate dans les plantes; il y existe aussi sous la forme de sels ammoniacaux et sous la forme de composés amidés. Il faut donc, pour pouvoir évaluer l'azote des azotates au moyen de l'azote total, connaître le poids de l'azote contenu dans les deux autres composés.

La même observation s'applique au procédé pour *doser l'azote total sous forme d'ammoniaque,* en opérant le traitement de la matière organique par un mélange de chaux sodée, d'acétate de soude et d'hyposulfite de soude,

procédé recommandé récemment par M. Houzeau (1). Il peut donner, en effet, de bons résultats, comme nous l'avons vérifié. Mais son emploi est fort pénible, à cause des grandes quantités d'eau de cristallisation contenues dans l'azotate de soude et dans l'hyposulfite de soude cristallisés. Si l'on veut opérer avec ces sels déshydratés par fusion, le procédé perd son exactitude. En tout cas, il fournit l'azote en bloc, et il serait nécessaire de doser séparément l'azote ammoniacal et l'azote amidé pour pouvoir en déduire l'azote nitrique.

Les *sels ammoniacaux* peuvent en effet être dosés à froid par les procédés alcalimétriques (*voir* ce Recueil, 6e série, t. V, p. 399); la proportion en est d'ailleurs très faible dans les plantes vivantes.

L'*azote amidé* se dose en général en décomposant la matière organique par la chaux sodée : c'est un procédé classique. Mais ce procédé n'est applicable qu'en l'absence des azotates (2), une portion de ceux-ci étant toujours changée en ammoniaque en présence de la matière organique pendant l'opération. On a même cherché à tirer parti de cette circonstance pour doser l'azote amidé en sens inverse, en dosant d'abord l'azote des azotates par les procédés spéciaux qui seront signalés tout à l'heure; puis en chauffant une autre partie de la matière avec la chaux sodée, dans l'opinion que l'ammoniaque produite devait renfermer tout l'azote, tant amidé qu'azotique. En retranchant ce dernier, on aurait l'azote amidé. Mais ce procédé nous semble peu fidèle (3), une portion plus ou moins grande de l'azote des azotates échappant d'ordinaire à la transformation, surtout quand la proportion des azotates est considérable. L'emploi de l'hypo-

(1) *Comptes rendus*, t. C, p. 1445; 1885.

(2) *Voir* ce Recueil, 6e série, t. V, p. 401.

(3) Sauf recours au mélange d'acétate et d'hyposulfite, comme il a été dit ci-dessus.

sulfite de soude, combiné avec le dosage direct des azotates, donne de meilleurs résultats, sous les réserves signalées ci-dessus.

Si l'on veut suivre cette marche, il est préférable de traiter par les procédés d'épuisement la plante sèche, ou son extrait préalablement desséché, par l'alcool aqueux (à 60 centièmes), employé en quantité ménagée; ce qui laisse les principes albuminoïdes insolubles et permet leur dosage par la chaux sodée; puis on évapore l'alcool qui renferme les azotates. Toutefois, même dans ce cas, les azotates sont encore mêlés avec des matières azotées solubles dans l'alcool aqueux (alcaloïdes, acides amidés et corps analogues à l'asparagine, peptones, etc.); matières qui s'opposent à un dosage exact de l'azote des azotates, du moins par les procédés indirects (dosage de cet azote en volume ou par transformation en ammoniaque) : car les procédés directs demeurent applicables.

On a proposé encore de doser d'abord l'ammoniaque préexistante, et, d'autre part, de réduire et de doser à l'état d'ammoniaque l'azotate de potasse contenu dans les liqueurs. A cet effet, la liqueur acidulée est traitée par le zinc ou par le fer, de façon à faire intervenir une action hydrogénante et réductrice. Il paraît que ce procédé, appliqué avec certaines précautions à des solutions très étendues d'azotates, peut fournir de bons résultats; du moins à en juger d'après les contrôles qui ont été publiés. Mais son application aux sucs végétaux est fort incertaine, à cause de la présence des principes amidés, de nature très diverse et diversement réductibles, contenus dans les végétaux.

Dans tous les cas, les procédés indirects pour doser les azotates par différence ne sont pas applicables aux plantes où il n'existe que de très petites quantités de ces sels; lesquelles tombent alors dans les limites d'erreur des expériences.

*Procédés directs.*

Venons donc aux procédés directs, les plus délicats de tous, mais les plus certains, et dès lors les seuls que nous puissions recommander. Ces procédés se réduisent à trois :

L'isolement de l'azotate de potasse en nature ;

La séparation de l'acide azotique, par précipitation ou par distillation ;

Enfin, sa transformation dans les liqueurs mêmes en bioxyde d'azote ;

1° L'azotate de potasse peut être isolé en nature, en traitant la plante par l'eau, exprimant, filtrant, faisant bouillir pour coaguler l'albumine, filtrant de nouveau et évaporant d'abord à feu nu, puis au bain-marie, jusqu'à consistance de sirop. A ce moment, il est rare que le salpêtre cristallise tout d'abord, même dans les plantes où ce sel est abondant, telles que les Amarantes. Pour réussir, il convient d'étendre le sirop avec la moitié de son volume d'eau ; on l'abandonne à l'évaporation spontanée dans des assiettes. Au bout de quelques semaines, il s'y forme de longues aiguilles d'azotate de potasse, dont la proportion augmente pendant deux ou trois mois. Ce procédé ne réussit qu'avec des plantes riches en salpêtre, telles que les Amarantes. Le salpêtre, égoutté sur du papier, se décolore aisément. Son poids n'a guère surpassé la moitié du chiffre indiqué par les dosages rigoureux ; le surplus demeurant incristallisable. Mais ce procédé a l'avantage de fournir en nature le composé lui-même : ce qui n'est pas à dédaigner, surtout comme contrôle qualitatif.

2° *Précipitation de l'acide azotique.* — On sait que certains alcaloïdes forment avec l'acide azotique des sels presque insolubles. Tel est le cas de l'émétine : tel est aussi le cas de la cinchonamine. MM. Arnaud et Padé ont proposé de se servir de cette insolubilité pour reconnaître

la présence de l'acide azotique dans les végétaux (1). Ce procédé ingénieux peut rendre des services au point de vue qualitatif; peut-être même au point de vue quantitatif, quoiqu'il n'ait pas été étudié d'une manière approfondie sous ce rapport. Il est possible qu'il arrive à fournir dans ces études des ressources nouvelles, lorsque nous pourrons disposer de quantités convenables de cinchonamine. Mais jusqu'à présent cet alcali fait défaut pour les applications analytiques.

On pourrait aussi profiter de cette circonstance que l'acide azotique est précipité sous forme de sel basique par l'acétate de plomb ammoniacal; mais divers autres acides et principes organiques l'étant également, cette propriété ne suffit pas à elle seule pour séparer l'acide azotique. Il est cependant utile de la connaître.

3° On peut isoler l'acide azotique en distillant l'extrait aqueux du végétal avec de l'acide sulfurique étendu et du bioxyde de manganèse, suivant un procédé usité par M. Boussingault. La distillation se fait lentement, en évitant toute surchauffe. Dans le produit condensé, on dose l'acide azotique au moyen du sulfate ferreux et du permanganate de potasse, par le procédé Pelouze, ou par tout autre procédé. Si la plante contenait des azotites, ceux-ci seraient changés en azotates et dosés comme tels par le procédé ci-dessus : observation qui s'applique aussi à la méthode suivante.

4° Cette méthode est celle de M. Schlœsing; c'est la seule tout à fait pratique et rigoureuse, à notre avis : elle repose sur la transformation de l'acide azotique en un composé défini et caractéristique, le bioxyde d'azote, et sur le dosage direct de ce composé sous forme gazeuse; à moins que l'on ne préfère doser l'acide azotique régénéré par

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 1488.

son oxydation, en présence de l'oxygène libre et de l'eau.

Jusqu'ici, l'on n'a signalé aucune substance, présente dans les végétaux, qui fût susceptible de mettre ce procédé en défaut : soit en formant du bioxyde d'azote, soit en détruisant une partie de celui qui dérive des azotates (ou des azotites). Certains composés azotiques artificiels pourraient avoir ces effets ; mais ils n'existent pas dans la nature végétale.

En opérant sur l'extrait aqueux des végétaux, convenablement concentré, il est facile de doser ainsi des millièmes et même des dix-millièmes d'azotates par ce procédé.

Nous croyons utile de le décrire, tel que nous l'avons mis en pratique dans nos expériences.

On prépare d'abord un extrait hydro-alcoolique de la plante; on l'évapore au bain-marie et on le redissout dans un volume d'eau le plus petit possible. Ce point est essentiel, l'oxygène dissous dans l'eau détruisant toujours un peu de bioxyde d'azote.

Cela fait, dans un ballon de $125^{cc}$ de capacité, on introduit $20^{cc}$ environ d'une liqueur de protochlorure de fer, FeCl, contenant par centimètre cube $0^{gr},593$ de ce sel anhydre; puis on y verse $30^{cc}$ environ d'acide chlorhydrique pur du commerce (1), puis enfin $30^{cc}$ d'eau. Cette liqueur est destinée à changer l'azotate en bioxyde d'azote, à l'ébullition.

Le ballon (B) est fermé avec un bouchon percé de deux trous : l'un donne passage au tube abducteur des gaz, lequel se rend sur une petite cuve à mercure; l'autre donne passage à un tube capillaire, surmonté d'une boule (C) à robinet ($r$) ; la boule est elle-même bouchée à l'émeri ($b$).

---

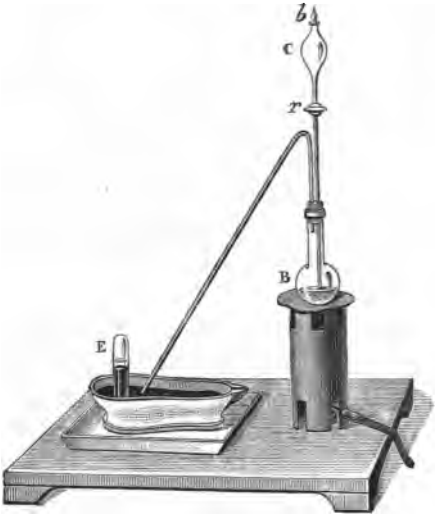
(1) Le liquide final, formé de $20^{cc}$ (solution de chlorure ferreux) + $30^{cc}$ (solution chlorhydrique), contenait, dans nos expériences, $14^{gr},95$ d'acide chlorhydrique libre.

La principale précaution préliminaire consiste à purger complètement le ballon et ses tubulures de l'air primitif, lequel réoxyderait le bioxyde d'azote et fausserait l'analyse. A cette fin, voici comment on opère :

Avant de commencer une opération, on fait d'abord couler un peu d'eau dans la boule, on ouvre le robinet (*r*), et le tube capillaire se remplit d'eau. On ferme alors

*Appareil pour le dosage des azotates.*

Fig. 1




le robinet, et l'on fait bouillir le contenu du ballon, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus aucune bulle de gaz provenant des liquides du ballon : ce que l'on reconnaît à ce que la vapeur d'eau dégagée se condense absolument sous la cuve à mercure dans la petite éprouvette (E) qui y est placée.

On enlève alors celle-ci et l'on adapte une nouvelle éprouvette pleine de mercure sur la cuve, à l'extrémité du tube à dégagement.

Cela fait, on remplit la boule à robinet avec l'eau qui a dissous le contenu des capsules à évaporation, c'est-à-dire les azotates; eau qui ne doit former qu'un petit volume, $15^{cc}$ à $20^{cc}$ au plus.

On remplace le bouchon de verre de la boule par un bouchon de caoutchouc auxiliaire, portant un tube par lequel on exerce une pression par insufflation : ce qui permet de faire pénétrer, après ouverture du robinet, le liquide de la boule jusque dans le ballon. On opère de façon à ne jamais faire arriver de l'air jusque dans le tube capillaire.

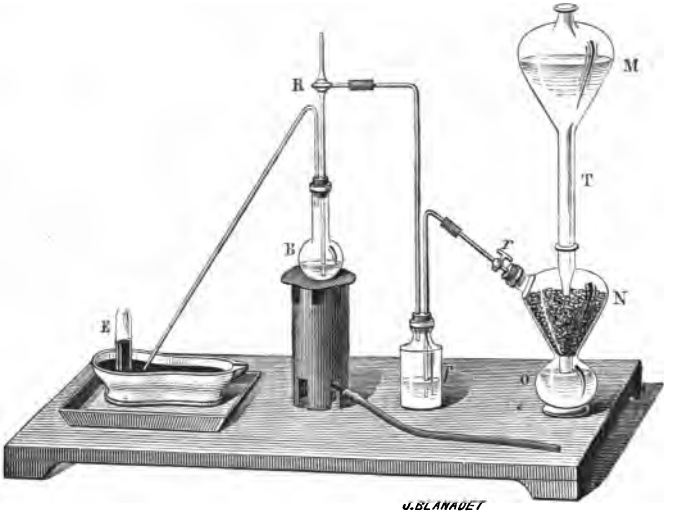
Quand il ne reste plus que très peu de liquide dans la boule, on ferme le robinet et on lave avec quelques gouttes d'eau chaude la capsule qui contenait l'extrait; puis on rince avec cette eau les parois de la boule. On introduit, de la même façon que plus haut, cette eau de la boule dans le ballon. On répète deux ou trois fois cette opération, en évitant cependant d'introduire d'un seul coup dans le ballon une dose d'eau froide assez grande pour y produire une condensation brusque.

La réaction se déclare aussitôt; le bioxyde d'azote remplit le ballon et se dégage, mêlé de vapeur d'eau, jusque dans l'éprouvette. L'ébullition continuant, la vapeur d'eau entraîne tout le gaz formé dans cette éprouvette.

On maintient une douce ébullition pendant plusieurs minutes, de façon à chasser tout le bioxyde formé dans la réaction; sans cependant faire passer trop de liquide dans l'éprouvette. On continue tant qu'il se dégage des gaz. Si la liqueur est riche en azotates, il peut arriver que plusieurs éprouvettes soient successivement remplies par le bioxyde d'azote : ce qui se fait avec les précautions ordinaires. A la fin de l'opération on chauffe un peu plus fort, pour entraîner les dernières bulles demeurées dans le tube à dégagement.

Au lieu de chasser d'abord l'air du ballon, puis le bioxyde d'azote au moyen de la vapeur d'eau, on peut employer à cet effet l'acide carbonique. La *fig.* 2 montre, sans qu'il soit nécessaire d'entrer dans de longs détails, le dispositif adopté; ainsi que la forme spéciale et modifiée par nous du générateur d'acide carbonique MTN que nous employons. Il faut seulement purger absolu-

Fig. 2




ment ce générateur. On n'introduit la solution d'azotate que lorsque le gaz recueilli dans l'éprouvette E est entièrement absorbable par la potasse. L'introduction se fait par la tubulure qui surmonte le robinet (R); à l'aide d'une boule ajustée à l'aide d'un tube de caoutchouc. Ce procédé permet un épuisement du bioxyde d'azote plus prompt que le premier et expose moins aux rentrées d'air accidentelles.

On remarquera que les gaz sont recueillis ainsi sur le mercure. On a proposé quelquefois de se borner à les

recueillir sur l'eau, et de mesurer le gaz dégagé en opérant comparativement avec une liqueur titrée d'azotate, laquelle fournirait la correction convenable. Mais ce procédé, suffisant à la rigueur pour des produits riches en azotate, n'est pas exact pour des liqueurs très pauvres, telles que le sont parfois les extraits végétaux. En effet, d'une part, le bioxyde d'azote peut être mêlé de gaz étrangers, comme il va être dit. D'autre part, le bioxyde d'azote peut être en partie oxydé et changé en acides azotique et azoteux solubles, pendant qu'il traverse l'eau des cuves, sous l'influence de l'air dissous dans cette eau. Il faut donc opérer sur le mercure et doser à la fin et spécialement le bioxyde d'azote, par une réaction appropriée.

En effet, s'il est vrai que le gaz recueilli en suivant notre procédé est formé essentiellement par du bioxyde d'azote ; cependant il contient aussi parfois de l'acide carbonique et même de l'azote libre. Il est donc nécessaire de le soumettre à une analyse spéciale, pour obtenir le bioxyde d'azote réel qu'il renferme.

A cet effet, M. Schlœsing l'oxyde par l'oxygène libre, en présence de l'eau, et le change en acide azotique étendu, qu'il titre alcalimétriquement.

Nous avons préféré doser le bioxyde d'azote plus directement. C'est pourquoi nous reprenons le gaz dans l'éprouvette, nous le débarrassons d'acide carbonique par la potasse pure, et nous le transvasons dans une éprouvette graduée. Ce transvasement et cette séparation du liquide alcalin s'effectuent :

Soit avec la pipette à gaz mobile (*Annales de Chimie*, 4ᵉ série, t. XIII, p. 138);

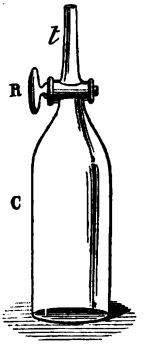
Soit à l'aide d'une éprouvette à robinet, du modèle ci-après, à laquelle M. Berthelot a recours aujourd'hui de préférence, pour séparer un gaz des liquides auxquels il peut être superposé dans les analyses.

Cette éprouvette est susceptible de contenir de 25ᶜᶜ à

100$^{cc}$, suivant les modèles. Elle est pourvue d'un robinet dont le boisseau présente une large section, lequel est lui-même surmonté d'un tube de section sensiblement égale à celle du robinet. On la remplit de mercure en l'enfonçant sous la grande cuve à mercure, le robinet ouvert, jusqu'à ce que le mercure passe par-dessus la pointe du tube supérieure. On ferme alors le robinet, sous le mercure, et on soulève l'éprouvette, que l'on dépose sur la banquette intérieure de la cuve à mercure.

*Éprouvette Berthelot pour séparer les gaz des liquides.*

Fig. 3.




Cela fait, voici comment on se sert de cet appareil, dans le cas du bioxyde d'azote et dans tous les cas analogues. On transporte de la petite cuve à mercure (*fig.* 1 et 2) sur la grande cuve à mercure du Laboratoire l'éprouvette qui contient le bioxyde d'azote privé d'acide carbonique et renfermant une solution alcaline, et l'on transvase ce gaz dans l'éprouvette à robinet. On enfonce ensuite celle-ci entièrement sous la cuve; on la surmonte d'une petite éprouvette ordinaire, pleine de mercure : en ouvrant le robinet avec ménagement, on fait passer le bioxyde d'azote dans cette nouvelle éprouvette. On s'arrête au

moment où la première goutte d'eau y arrive, et l'on referme le robinet.

Un second transvasement, soit direct, soit par l'intermédiaire d'une deuxième éprouvette à robinet pareille, permet de faire passer le gaz exempt de toute trace d'eau liquide dans un tube gradué de $15^{cc}$ à $20^{cc}$, divisé en dixièmes : ce qui permet d'apprécier le vingtième de centimètre cube.

On l'y mesure, en tenant compte de la température et de la pression.

Puis on y fait arriver, à l'aide d'une pipette à bec recourbé, quelques gouttes d'une solution très concentrée de protochlorure de fer. Le bioxyde d'azote est absorbé en totalité. Il ne reste rien, s'il est pur; sinon, il reste un résidu d'azote que l'on mesure. La moindre trace de bioxyde d'azote, même non mesurable, c'est-à-dire inférieure à $\frac{1}{20}$ de centimètre cube (soit $\frac{1}{20}$ de milligramme à peu près), peut être encore appréciée par la coloration du protochlorure de fer, si l'on a soin d'introduire d'abord *une seule goutte* de ce réactif.

Le volume du bioxyde d'azote ainsi mesuré est saturé de vapeur d'eau et pris sous une pression et aux températures définies. On le réduit à 0° par les calculs connus.

Cela fait, en multipliant le nombre de centimètres cubes (réduits) par le nombre 1,343, on obtient le poids absolu du gaz en milligrammes. En multipliant par le nombre 0,628, on obtient le poids de l'azote. Enfin, si l'on préfère multiplier le nombre de centimètres cubes par 4,53, on obtient le poids de l'azotate de potasse correspondant.

Voici quelques expériences que nous avons exécutées pour contrôler cette méthode :

1° On prépare une liqueur normale renfermant $101^{gr}$ d'azotate de potasse pur par litre.

$5^{cc}$ de cette liqueur contiennent $0^{gr}$, 505 d'azotate.

Ils doivent fournir théoriquement : $111^{cc},5$ de bioxyde d'azote.

On a obtenu :

| | Bioxyde d'azote. | |
|---|---|---|
| 1re opération..... | $111^{cc},3$ | (volume réduit). |
| 2e opération..... | $110^{cc},4$ | » |
| 3e opération..... | $110^{cc},4$ | » |

2° Soit une autre liqueur dix fois plus étendue

$$(101^{gr} = 10^{lit}).$$

$5^{cc}$ renferment $0^{gr},0505$ d'azotate de potasse.

Ils doivent fournir théoriquement $11^{cc},15$ de bioxyde d'azote.

On a obtenu :

| | Bioxyde d'azote. |
|---|---|
| I..... | $11^{cc},09$ |
| II..... | $10^{cc},09$ |
| III..... | $10^{cc},09$ |

On a étudié ensuite l'influence que les diverses matières organiques susceptibles d'exister dans les tissus végétaux peuvent exercer sur le dosage des azotates par ce procédé.

3° *Mucilage.* — $25^{gr}$ de graines de lin ont été broyés et bouillis avec $100^{cc}$ d'eau. On a pris $50^{cc}$ de l'eau mucilagineuse et $5^{cc}$ de la solution normale d'azotate

$$(101^{gr} = 1^{lit}).$$

On a obtenu :

| | Bioxyde d'azote. |
|---|---|
| I..... | $109^{cc},1$ |
| II..... | $110^{cc},0$ |
| Moyenne..... | $109^{cc},5$ |

4° *Gomme arabique.* — $200^{gr}$ dans $1^{lit}$.

On a pris $5^{cc}$ de la solution normale d'azotate et l'on y a ajouté $50^{cc}$ de la solution gommeuse.

On a obtenu :

| | Bioxyde d'azote. |
|---|---|
| I..... | $109^{cc},7$ |
| II..... | $112^{cc},8$ |
| Moyenne..... | $111^{cc},2$ |

5° *Sucre.* — $20^{gr}$ dans $1^{lit}$.

On a pris $5^{cc}$ de la solution décime et l'on y a ajouté $50^{cc}$ de la solution sucrée.

On a obtenu :

| | Bioxyde d'azote. |
|---|---|
| I..... | $10^{cc},6$ |
| II..... | $10^{cc},0$ |
| Moyenne..... | $10^{cc},3$ |

6° *Glucose.* — $20^{gr}$ dans $1^{lit}$.

On a pris $5^{cc}$ de la solution normale et l'on y a ajouté $100^{cc}$ de la solution sucrée.

L'ébullition a dû être longtemps prolongée. On a obtenu seulement $94^{cc},8$ de gaz.

Dans cet essai le volume de la liqueur surajoutée était trop considérable, et, par suite, celui de l'oxygène dissous : ce qui a détruit une partie du bioxyde.

7° Les résultats avec le sucre et le glucose indiquant une certaine perte d'azotate, on a modifié l'opération de façon à réduire le volume de liqueur.

A cet effet, on a mêlé les solutions de sucre et d'azotate, on les a évaporées au bain-marie, on les a reprises par l'alcool à 60 centièmes et l'on a évaporé de nouveau ; puis on a fait les dosages : ce qui a donné des résultats beaucoup plus approchés. L'essai suivant est encore plus concluant.

8° On a mêlé la solution sucrée et la solution d'azotate décime analogue ; on a fait fermenter par la levure de

bière (48 heures); puis on a filtré, évaporé, dosé l'azotate. On a obtenu :

| | Bioxyde d'azote. |
|---|---|
| I..... | $9^{cc},7$ |
| II..... | $10^{cc},0$ |
| III..... | $10^{cc},6$ |
| Moyenne..... | $10^{cc},1$ |

9° $5^{cc}$ ($AzO^6K = 101^{gr}$ dans $1^{lit}$).

On ajoute $20^{cc}$ de dextrine ($20^{gr} = 1^{lit}$). On évapore, etc.

On a trouvé :

| | |
|---|---|
| Bioxyde d'azote..... | $10^{cc},9$ |

10° $5^{cc}$ (azotate décime); on ajoute $20^{cc}$ d'une solution d'albumine.

Dosage direct, c'est-à-dire sans évaporation ni traitement alcoolique :

| | Bioxyde d'azote. |
|---|---|
| I..... | $10^{cc},7$ |
| II..... | $11^{cc},0$ |
| Moyenne..... | $10^{cc},8$ |

11° Même mélange. On coagule l'albumine par l'acide acétique; on évapore, etc. :

| | Bioxyde d'azote. |
|---|---|
| I..... | $10^{cc},0$ |
| II..... | $11^{cc},2$ |
| Moyenne..... | $10^{cc},6$ |

12° $5^{cc}$ azotate décime; on ajoute $30^{cc}$ lait. Après traitements successifs :

| | Bioxyde d'azote. |
|---|---|
| I..... | $10^{cc},0$ |
| II..... | $10^{cc},7$ |
| Moyenne..... | $10^{cc},3$ |

13° 5$^{cc}$ azotate décime et 30$^{cc}$ lait coagulé au préalable. Après traitements successifs : 11$^{cc}$,0 de bioxyde d'azote.

14° 5$^{cc}$ solution normale d'azotate et 200$^{cc}$ lait. Traitement direct : on obtient seulement 85$^{cc}$,5 de gaz.

Ce grand volume de lait influe donc sur le dosage, à cause de l'oxygène dissous, comme précédemment. On réussit mieux en coagulant le lait, concentrant, etc.

15° Enfin, on a cru utile d'examiner séparément l'influence de l'albumine d'œuf coagulée et celle de la partie restée soluble dans l'eau et l'alcool après cette opération.

Soit donc 40$^{gr}$ albumine + eau = 1$^{lit}$.

On opère sur 50$^{cc}$ de liqueur, avec addition de 5$^{cc}$ de la liqueur normale d'azotate.

On a trouvé que l'azotate passe entièrement dans la partie soluble; l'albumine, coagulée et lavée convenablement, n'en retenait aucune portion appréciable. Toutefois, des lavages assez prolongés sont ici nécessaires. Les dosages ont été satisfaisants.

16° La même vérification a été faite avec le lait, et avec succès.

En résumé, les dosages d'azotate par le procédé Schlœsing peuvent être exécutés avec une précision suffisante, même en présence de matières gommeuses, sucrées ou albumineuses; pourvu que l'on ait soin dans ces derniers cas d'opérer non sur les liqueurs mêmes, mais sur l'extrait alcoolique, de chasser l'alcool et de réduire la liqueur finale à 15$^{cc}$ ou 20$^{cc}$ au plus; bref, d'éviter soigneusement l'influence de l'oxygène dissous dans les liqueurs.

# LES AZOTATES DANS LES VÉGÉTAUX;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

## LEUR PRÉSENCE UNIVERSELLE.

Les azotates existent dans le règne végétal, et leur présence, déjà connue de Stahl, et observée en grand par les fabricants de betteraves dès le début du siècle présent, a été constatée depuis à diverses reprises et dans un certain nombre de plantes : nous avons rappelé plus haut ces observations. Nous avons dû chercher quelle en était la généralité et si les azotates se trouvaient affectés particulièrement à certaines espèces, à certains genres et à certaines familles, comme il arrive souvent aux principes immédiats. Cette étude de la diffusion des azotates dans le règne végétal devait nécessairement précéder celle de leur origine. C'est à cet examen qu'est consacré le présent Mémoire.

Nous avons constaté d'abord que les azotates doivent être recherchés de préférence dans la tige des végétaux, siège principal de leur production. C'est ce que montrent les analyses suivantes, faites vers le début de la végétation.

*Amarantus caudatus* (mai).

Une plante sèche pèse $0^{gr},610$.

| | gr |
|---|---|
| La tige renferme un poids d'azotate égal à.. | 0,0204 |
| La racine..... | 0,0039 |
| Les feuilles..... | 0,0024 |

Ces poids, rapportés en millièmes à chacune des portions correspondantes et envisagées isolément, donnent pour les azotates :

| | millièmes |
|---|---|
| Tige | 83,8 |
| Racine | 58,6 |
| Feuilles | 8,2 |

*Amarante à feuilles rouges, naine* (mai).

Une plante sèche pèse 0gr,518.

| | Poids de l'azotate. gr |
|---|---|
| Tige | 0,0054 |
| Racine | 0,0011 |
| Feuilles | 0,00036 |

*Borrago officinalis* (mai).

Une planche sèche pèse 1gr,4195.

| | Poids de l'azotate. gr |
|---|---|
| Tige | 0,027 |
| Racine | 0,0026 |
| Feuilles | 0,0058 |

*Grande Consoude* (mai).

Pour 1000 de plante sèche.

| | Poids de l'azotate. gr |
|---|---|
| Tige | 0,160 |
| Racine | 0,044 |
| Feuilles | 0,00 |
| Fleurs | 0,00 |

*Luzerne* (juin).

Une plante sèche pèse 0gr,616.

| | Poids de l'azotate. gr |
|---|---|
| Tiges | 0,00018 |
| Racines... nul ou inappréciable | » |
| Feuilles... nul | » |

*Triticum sativum.* Blé (mai).

Une plante sèche pèse 1gr,83.

| | Poids de l'azotate. gr |
|---|---|
| Tiges | 0,00170 |
| Feuilles | 0,00023 |
| Racines | 0,00031 |

*Avena sativa.* Avoine (mai).

Une plante sèche pèse 9$^{gr}$,80

| | Poids de l'azotate. |
|---|---|
| | gr |
| Tiges | 0,0032 |
| Racines | 0,0009 |
| Feuilles | 0,0011 |

Nous reviendrons sur ce point : mais nous avons dû en parler d'abord pour expliquer le choix fait des tiges dans nos analyses. Celles-ci ont été exécutées sur des familles assez variées pour permettre de généraliser les résultats ; la plupart ont porté sur des plantes non examinées jusqu'ici. Enfin on a dû y comprendre, pour opérer méthodiquement, quelques végétaux dans lesquels les azotates ont déjà été signalés. On a opéré en général au mois de mai.

| | | Azotate de potasse pour 1000 parties. | |
|---|---|---|---|
| | | Plante sèche. | Plante humide. |
| I. | | | |
| *Hypnum triquetrum* (Mousses) | » | 0,055 | 0,050 |
| *Equisetum telmateia* (Équisétacées) | Tiges | 0,360 | 0,066 |
| *Pteris aquilina* (Fougères) | Id. | 0,300 | 0,053 |
| *Scirpus lacustris* (Cypéracées) | Id. | 0,049 | 0,012 |
| *Juncus conglomeratus* (Joncées) | Id. | 0,180 | 0,065 |
| II. | | | |
| *Asparagus officinalis :* Asperge (Lil.) | Tiges. | 0,300 | 0,044 |
| *Scilla nutans :* Jacinthe des bois (Lil.) | Bulbes. | 0,077 | 0,024 |
| *Dactylis glomerata* (Graminées) | Tiges. | 0,110 | 0,024 |
| *Triticum sativum :* Blé (Graminées). | | | |
| Avant la floraison | Id. | 27,8 | 4,40 |
| Le même. Huit jours après | Id. | 11,20 | 2,10 |
| *Avena sativa.* Avoine (Graminées). | | | |
| Avant la floraison | Id. | 9,5 | 1,03 |
| La même. Huit jours après | Id. | 17,6 | 2,80 |

| | | Azotate de potasse pour 1000 parties. | |
|---|---|---|---|
| | | Plante sèche. | Plante humide. |
| III. | | | |
| *Pinus sylvestris* (Conifères)..... | Jeunes pousses. | 0,21 | 0,049 |
| *Prunus domestica:* Prunier (Rosacées). | Id. | 0,12 | 0,026 |
| *Pyrus communis :* Poirier (Rosacées).. | Id. | 0,15 | 0,043 |
| IV. | | | |
| *Papaver rheas :* Coquelicot (Papavéracées) ..... | Tiges. | 31,6 | 1,60 |
| *Chelidonium majus* (Papavéracées) .. | Id. | 2,2 | 0,24 |
| *Solanum tuberosum :* Pomme de terre (Solanées) ..... | Id. | 15,4 | 1,06 |
| *Bryonia dioica :* Bruyère (Cucurbitacées)..... | Id. | 3,33 | 2,10 |
| *Plantago lanceolata :* Plantain (Plantaginées)..... | Id. | 0,77 | 0,15 |
| *Lychnis dioica* (Caryophyllées)..... | Id. | 1,90 | 0,23 |
| *Galium aparine* (Rubiacées)..... | Id. | 0,10 | 0,012 |
| *Cherophyllum temulum :* Cerfeuil (Ombellifères)..... | Id. | 0,18 | 0,020 |
| *Euphorbia Cyparissii* (Euphorbiacées). | Id. | traces | » |
| *Geranium robertanum* (Géraniacées). | Id. | 7,0 | 0,78 |
| *Senecio vulgaris :* Séneçon (Composées)..... | Id. | 0,49 | 0,071 |
| *Tanacetum vulgare :* Tanaisie (Composées)..... | Id. | 0,75 | 0,076 |
| *Urtica dioïca :* Ortie (Urticacées)..... | Id. | 12,6 | 1,8 |
| *Lamium album :* Ortie blanche (Labiées)..... | Id. | 0,19 | 0,033 |
| *Reseda lutea :* Gaude (Résédacées).... | Id. | 5,9 | 0,74 |
| *Brassica alba :* Moutarde blanche (Crucifères)..... | Id. | 2,80 | 0,48 |
| *Rumex acetosa :* Oseille (Polygonées).. | Id. | 0,38 | 0,042 |
| Id. Id. Id. .. | Feuilles. | 0,15 | 0,018 |
| *Ranunculus acris* (Renonculacées).... | Tiges. | traces | » |
| *Trifolium pratense :* Trèfle (Légumineuses)..... | Id. | traces | » |

*Vitis vinifera.* Vinifères (septembre).

| | |
|---|---|
| Vrilles... ..... | 2,50 (1) |

*Atriplex nummularia.* Chénopodées (juillet) (2).

| | |
|---|---|
| Feuilles..... | 9,448 |

*Enchylæma tomentosa.* Chénopodées (3).

| | |
|---|---|
| Feuilles..... | 62,57 |

*Rosa.* Rosacées (septembre).

| | |
|---|---|
| Tige..... | 0,0125 (3) |

*Cucurbita pepo.* Cucurbitacées (septembre).

| | |
|---|---|
| Tige..... | 6,666 (3) |
| Feuilles..... | 0,134 (3) |

*Portulaca oleracea.* Portulacées (septembre).

| | |
|---|---|
| Racine..... | 19,48 (3) |
| Tige..... | 124,08 (3) |
| Feuilles..... | 6,89 (3) |

*Sedum.* Crassulacées (septembre).

| | |
|---|---|
| Tige..... | 0,909 (3) |
| Feuilles..... | 1,160 (3) |
| Racine..... | 0,900 (3) |
| Inflorescences ..... | 0,000 |

*Salvia hispanica.* Labiées (septembre).

| | |
|---|---|
| Racine..... | 3,80 (3) |
| Tige..... | 18,64 (3) |
| Feuilles..... | 9,69 (3) |
| Inflorescence..... | 4,89 (3) |

(1) Ce chiffre, de même que ceux qui suivent, s'applique à 1000 parties sèches de la portion de la plante examinée, non de la plante totale.

(2) Envoyée desséchée d'Antibes, en juillet, par M. Naudin, membre de l'Institut.

(3) Même observation.

*Cannabis sativa.* Urticées; plante mâle (septembre).

| | gr |
|---|---|
| Racine..... | 0,037 |
| Tige..... | 0,176 |
| Feuilles..... | 0,028 |
| Inflorescence..... | 0,010 |
| Plante totale : 46gr,5, sèche. | 0gr,251 |

Même espèce. Plante femelle (septembre).

| | gr |
|---|---|
| Racine..... | 0,030 |
| Tige..... | 0,083 |
| Feuilles..... | 0,011 |
| Inflorescence..... | 0,003 |
| Plante totale : 42gr,7, sèche. | 0gr,127 |

Ainsi, presque tous les végétaux contiennent des azotates, au moins pendant une certaine période de leur végétation : aussi bien les Dicotylédones que les Monocotylédones et les plantes des autres classes (Mousses, Fougères, Équisétacées, etc.); aussi bien les plantes terrestres que les plantes aquatiques; aussi bien les plantes annuelles que les plantes vivaces et les arbres mêmes (Pin, Prunier, Poirier). On les constate même sur les arbres, à la condition d'opérer sur les pousses de l'année. La proportion des azotates, mesurée par un procédé d'analyse rigoureux, varie d'ailleurs, depuis des quantités presque nulles jusqu'à 15 millièmes dans la Pomme de terre, 28 millièmes dans le Blé, et même 150 millièmes dans certains *Amarantus*, à des périodes convenables de la végétation. Nous nous bornons à signaler aujourd'hui ces variations, dont nous présenterons bientôt l'étude approfondie.

# LES AZOTATES DANS LES PLANTES AUX DIVERSES PÉRIODES DE LA VÉGÉTATION;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

TROISIÈME MÉMOIRE.

## PLANTE TOTALE.

La marche générale de la végétation, ainsi que la répartition des principes fondamentaux aux diverses périodes et dans les diverses parties de la plante, ont été définies, spécialement pour les plantes à salpêtre, dans nos Mémoires précédents (ce Recueil, 6e série, t. V, p. 419 à 568); il convient d'aborder maintenant la production du salpêtre par ces mêmes plantes, et de montrer la corrélation de la nouvelle recherche avec cette première série d'études. C'est ce que nous allons faire, en nous bornant d'abord aux dosages de l'azotate de potasse, sauf à en discuter ultérieurement l'origine.

Nous allons consacrer le Mémoire actuel aux résultats observés sur la plante totale, d'après des analyses exécutées sur les mêmes espèces, au nombre de huit, pour lesquelles nous avons défini la marche générale de la végétation. Puis nous étudierons la répartition du salpêtre, entre les diverses parties de la plante, aux mêmes époques et sur les mêmes espèces, conformément à la marche déjà suivie dans nos recherches sur la marche générale de la végétation.

### I. *Bourrache* (*Borrago officinalis*).

La marche générale de la végétation dans la Bourrache a été définie, pour la plante totale, dans le présent Recueil, 6e série, t. V, p. 420 et 454, et p. 420 à 429 pour les di-

verses parties de la plante; p. 454 à 465, pour les principes fondamentaux dans la plante totale). Nous avons réuni les données pondérales des expériences relatives aux azotates, et les rapports bruts qui existent entre ces données dans deux Tableaux, qui vont être présentés d'abord : puis nous en tirerons les conclusions.

### PREMIER TABLEAU.

Nous donnerons dans un premier Tableau les poids absolus et relatifs de l'azotate de potasse, comparés avec ceux de la plante, aux périodes successives de la végétation normale.

| | | | Plante. | | Azotate de potasse. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Poids | | | | |
| | | | humide. | sec. | Poids absolu. | Poids relatif sur 100 parties de plante sèche. | Rapport à 100 parties en poids de l'eau contenue dans la plante. |
| | | | gr | gr | gr | | |
| 1. | | Graine (1)..... | 0,0151 | 0,0139 | 0,0000014 | 0,01 | 0,01 |
| 2. | 26 avril 1883. | Plantule..... | 0,057 | 0,017 | 0,000084 | 0,5 | 0,2 |
| 3. | 29 mai. | Plante se développant... | 13,625 | 1,4195 | 0,0348 | 2,5 | 0,3 |
| 4. | 12 juin. | Débuts de la floraison.. | 24,509 | 2,1267 | 0,0877 | 4,2 | 0,8 |
| 7. | 7 sept. | Fructification..... | 188,80 | 50,254 | 0,0114 | 0,02 | 0,01 |
| 8. | » | Plante séchée sur pied.. | 40,713 | 34,073 | 0,244 | 0,7 | 0,6 |

(1) Les analyses ont été faites sur 19gr,28 de matière sèche et rapportées par le calcul à une graine unique.

SECOND TABLEAU.

Le second Tableau ci-dessous contient :

1° Le rapport multiplié par 100 entre le poids total du potassium contenu dans le salpêtre, dont il constitue un élément caractéristique, et le poids total de ce même élément dans le végétal entier;

2° Le rapport multiplié par 100 entre le poids de l'azote du salpêtre, et le poids de l'azote des albuminoïdes, définis d'après la méthode d'analyse que nous employons (ce *Recueil*, 6e série, t. V, p. 404, 405 et 410), poids qui ne comprend qu'une partie, la principale d'ailleurs, des composés azotés de la plante ;

3° Le rapport, multiplié par 100, entre le poids de l'azotate de potasse et le poids des principes solubles dans l'alcool aqueux (extrait défini dans ce Recueil, 6e série, t. V, p. 404, 408 et 410), principes dont l'azotate lui-même fait partie.

Ce dernier rapport peut être comparé avec le rapport qui existe entre le poids de l'azotate et le poids de l'eau contenue dans la plante ; en observant toutefois que les variations de cette dernière dépendent de l'état du sol et de l'abondance des pluies.

| | | | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | du potassium de l'azotate au poids du potassium total de la plante. | de l'azote de l'azotate au poids de l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait total. |
| | | Graine..... | 0,3 | 0,05 | 3,0 |
| 2. | 26 avril. | Plantule..... | 5,0 | 2,5 | 3,0 |
| 3. | 29 mai. | Plante se développant..... | 22,6 | 9,5 | 15,0 |
| 4. | 12 juin. | Débuts de la floraison..... | 29,0 | 14,1 | 20,0 |
| 7. | 7 sept. | Fructification..... | 0,27 | 0,4 | 0,1 |
| 8. | » | Plante séchée sur pied..... | 5,8 | 12,8 | 3,2 |

D'après ces analyses :

1° L'azotate de potasse existe déjà en dose appréciable dans la graine.

Sa proportion, tant relative qu'absolue, croît à mesure que le végétal se développe et cela jusqu'aux débuts de la floraison. Elle est alors maximum.

Mais elle diminue à mesure que la fonction de reproduction se développe; cette fonction donnant lieu à la formation de principes azotés, qui détruisent l'azotate de potasse, dans une proportion plus forte qu'il ne se reproduit au sein du végétal.

Vers la fin de la fructification, cette cause de consommation de l'azote venant à diminuer, l'azotate augmente de nouveau, de façon même à atteindre parfois un poids absolu supérieur à tous les précédents; bien que sa proportion relative demeure moindre dans certains cas, à cause de l'accroissement survenu dans les principes ligneux et autres matériaux de la plante.

2° L'azotate de potasse, en même temps qu'il augmente en proportion relative, jusqu'à former plus de 4 centièmes du poids de la plante, s'approprie une dose croissante du potassium et de l'azote total contenus dans celle-ci. Cependant il n'a pas pris tout à fait le tiers du potassium, au moment où sa quantité relative était maximum; ce qui montre combien est inexact le procédé de dosage de l'azotate fondé sur la simple détermination du carbonate de potasse renfermé dans les cendres.

3° On voit encore que l'azotate de potasse peut comprendre jusqu'au tiers de l'azote renfermé dans les principes albuminoïdes, principes dont l'oxydation dans la tige concourt à le former. Ce maximum se produit aux débuts de la floraison.

Il est suivi d'un minimum, répondant à la fructification. Puis le rapport croît de nouveau et se rapproche du

huitième de l'azote albuminoïde, à la fin de la vie du végétal.

4° Le rapport entre le poids du salpêtre et celui des principes solubles de l'extrait offre des oscillations analogues et non moins remarquables; le salpêtre formant un trentième de l'extrait aux débuts, pour s'élever au cinquième de l'extrait, lors de son maximum. Il baisse jusqu'au millième au moment de la fructification, pour remonter à sa proportion initiale, c'est-à-dire au trentième, vers la fin de la végétation.

Pour préciser davantage ces résultats, ainsi que leur signification physiologique, nous allons les comparer avec ceux qui ont été reconnus : d'une part, sur la plante étiolée et sur la plante desséchée après sa mort naturelle, et, d'autre part, sur des plantes en pleine végétation, mais observées dans des conditions où l'on prenait soin d'éliminer l'influence des inflorescences.

Plante étiolée. 12 juin 1883 :

| Plante | | Azotate de potasse | | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Poids relatif sur 100 parties de | Rapport au poids de l'eau |
| humide. | sèche. | Poids absolu. | plante sèche. | (multiplié par 100). |
| 33gr,31 | 2gr,446 | 0gr,1225 | 5,0 | 0,4 |

| Azotate de potasse. | | |
|---|---|---|
| Rapport centésimal au poids du potassium total. | Rapport de son azote au poids de l'azote albuminoïde. | Rapport au poids de l'extrait. |
| 27,1 | 32,0 | 20,0 |

Les feuilles jaunies, recueillies sur un certain nombre de pieds, ont été étudiées à part :

| Poids de 9 feuilles. | | Azotate de potasse | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Poids | Poids | Rapport au poids |
| humides. | sèches. | absolu. | relatif. | de l'eau. |
| $4^{gr},080$ | $3^{gr},19$ | $0^{gr},035$ | 1,11 | 5,0 |

| Azotate de potasse. | | |
|---|---|---|
| Rapport centésimal de son potassium au poids du potassium total. | Rapport de son azote au poids de l'azote albuminoïde. | Rapport au poids de l'extrait. |
| » | 5,1 | 5,4 |

Dans les feuilles vertes, le même jour, on a trouvé :

0,9 d'azotate de potasse pour 100; au lieu de 1,11: chiffres à peine différents.

On a encore dosé les azotates dans les tiges de la plante qui s'était développée en 1883 et avait accompli la période de vie annuelle; on l'a laissée se dessécher spontanément à l'air, sous un hangar ouvert, et y passer l'hiver. Le 6 mai 1884, on a trouvé :

| | |
|---|---|
| Poids des tiges sèches..... | $15^{gr},678$ |
| Azotate de potasse..... | $0^{gr},331$ |
| Soit en centièmes..... | 2,0 |

Ce chiffre était à peu près le même dans la tige au moment de l'arrachement de la plante épuisée.

Il résulte de ces faits que le jaunissement, la marcescence et la dessiccation finale de la Bourrache n'y détruisent pas les azotates. On voit aussi que la proportion de ces sels dans la plante étiolée en juin ne diffère que fort peu de celle de la plante en bon état : ce qui concorde avec le résultat précédent. Tout ceci s'explique, si l'on observe que la formation des azotates est corrélative des phénomènes d'oxydation, phénomènes que la marcessence et la dessiccation ne ralentissent pas, mais tendraient

plutôt à activer. En tout cas, elles ne détruisent pas les azotates déjà formés.

Il en serait autrement, si la plante, demeurée humide pendant son dépérissement, éprouvait des phénomènes de fermentation et de putréfaction, susceptibles de détruire les azotates.

Au point de vue de l'analyse exacte des phénomènes, on doit faire remarquer que les observations de ce genre doivent être faites sur des feuilles séparées de la tige pendant la vie du végétal. Autrement, et dans le cas où on laisserait la plante se dessécher en masse, ou bien se dessécher avec une vitesse inégale pour ses diverses parties, on pourrait être induit en erreur.

Les analyses, en effet, seraient parfois faussées par suite des actions purement physiques et capillaires qui tendent à accumuler les liquides et, par suite, les azotates dans les feuilles; ou bien dans toute autre région suseeptible de devenir le dernier siège de l'évaporation, par suite des conditions spéciales de la dessiccation. La proportion des azotates peut alors s'élever dans les feuilles sèches jusqu'à 3,65 centièmes, d'après quelques-unes de nos analyses.

Dans ces conditions anormales, le rapport entre l'eau et l'azotate, au lieu de rester inférieur à un centième, comme dans le Tableau ci-dessus, peut même devenir tel que l'azotate de potasse cristallise et s'effleurisse à la surface des feuilles et de la tige; nous en montrerons plus loin des exemples. Mais ce ne sont pas là des phénomènes ni des conditions physiologiques.

Les azotates une fois formés subsistent donc dans une plante où la vitalité s'éteint.

Au contraire, si l'on exalte les phénomènes de réduction, corrélatifs de la formation des parties vertes, les azotates diminueront et tendront à disparaître (1).

(1) *Voir* ce Recueil, 6e série, t. V, p. 428.

C'est ce que montrent les analyses suivantes :

| | | Plante | | Azotate de potasse | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | humide. | sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport à l'eau. |
| 9. 22 juin. | Plante n'ayant pas sensiblement d'inflorescences..... | gr 213,0 | gr 20,65 | gr 0,076 | 0,37 | 0,04 |
| 11. 7 sept. | Plante privée systématiquement d'inflorescences pendant sa végétation. | 262,4 | 47,16 | Traces | » | » |

On peut comparer ces chiffres avec ceux fournis par une plante pourvue d'inflorescence, mais dont l'inflorescence a été simplement écartée des analyses.

| | | Plante | | Azotate de potasse | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | humide. | sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport à l'eau. |
| 10. 30 juin. | Inflorescences écartées des analyses. | gr 63,87 | gr 17,124 | gr 0,341 | 2,0 | 0,8 |

| | | Azotate de potasse. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Rapport centésimal de son potassium au potassium total. | Rapport de son azote à l'azote albuminoïde. | Rapport au poids de l'extrait. |
| 9. 22 juin. | Plante n'ayant pas d'inflorescences..... | 2,85 | 3,0 | 1,2 |
| 11. 7 sept. | Plante privée systématiquement d'inflorescences..... | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

Comparons encore avec une plante normale, en écartant seulement les inflorescences des analyses.

| | | Azotate de potasse. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Rapport centésimal de son potassium au potassium total. | Rapport de son azote à l'azote albuminoïde. | Rapport au poids de l'extrait. |
| 10 | 30 juin. Inflorescences écartées..... | 18,7 | 35,2 | 9,0 |

Ces faits s'expliquent si l'on remarque que la consommation de l'azote, par suite de la formation des albuminoïdes et corps congénères, ne se manifeste pas seulement pendant la floraison et la fructification; elle a lieu aussi lorsque le développement des parties vertes devient prépondérant, comme il arrive dans les pieds demeurés longtemps sans inflorescences (22 juin); ou mieux encore, dans les pieds privés systématiquement d'inflorescences (7 septembre), de façon à éliminer l'influence de la fonction de reproduction. Dans ce cas, la plante est touffue et vigoureuse; mais les azotates disparaissent presque complètement.

Ce résultat est d'autant plus net que les choses se passent tout autrement dans la végétation normale, comme le montre l'expérience n° 10, dans laquelle on s'est borné à écarter les inflorescences du résultat des analyses. Cette expérience, relative à une végétation normale, met en pleine évidence le rôle exercé par le développement excessif des parties vertes relativement aux azotates.

On voit par ces détails que si la culture de la Bourrache était dirigée en vue de la production du salpêtre, il y aurait avantage à multiplier les pieds semés et à en arrêter le développement vers les débuts de la floraison. C'est ce que

confirme aussi l'étude des Amarantacées, comme il sera dit tout à l'heure.

Ajoutons enfin que la production des azotates exige que la plante ait une certaine vigueur. Par exemple, on n'en rencontre pas dans le blé semé dans l'eau distillée et développé au milieu d'une assiette : il forme cependant des tiges vertes dans ces conditions; mais la végétation ne poursuit pas son cours jusqu'au bout, et elle n'arrive pas à la floraison.

Les azotates peuvent donc disparaître dans une plante sous deux influences contraires; ils peuvent disparaître d'abord par suite d'un excès de vitalité, l'azote étant consommé dans la formation des albuminoïdes, en raison de la fructification, ou en raison d'un développement excessif des parties vertes. Ils peuvent encore disparaître dans une plante malade ou morte, surchargée d'eau et éprouvant des phénomènes locaux ou généraux de putréfaction.

Poussons plus loin cette discussion des phénomènes. Les analyses faites sur les pieds de Bourrache étiolés, ainsi que sur ceux dont l'inflorescence tarde à se manifester (22 juin), montrent que, lorsque la plante souffre, les principes albuminoïdes tendent à disparaître, ou plutôt cessent de se produire, avant que les azotates aient eux-mêmes disparu.

En d'autres termes, les fonctions de réduction qui président à la formation des parties vertes, formation corrélative de celle des albuminoïdes, diminuent avant les fonctions d'oxydation, qui président à la formation des acides organiques, de l'acide carbonique et des azotates.

Cela s'explique, si l'on remarque que la formation des parties vertes exige un travail propre et une absorption de chaleur, dus à l'intervention des énergies étrangères à la plante (énergies lumineuses). Ce travail est développé par l'intervention des mécanismes spéciaux et très délicats

qui président à la fonction chlorophyllienne. Au contraire, les phénomènes d'oxydation sont produits avec dégagement de chaleur et par le seul concours des énergies chimiques, immanentes dans le système qui est constitué par la plante elle-même jointe à l'oxygène de l'air. Ces phénomènes peuvent donc continuer à se manifester, même dans une plante où les actions réductrices sont suspendues, ou tout au moins diminuées.

Les déductions et conséquences tirées de l'étude de la Bourrache sont confirmées par celle des Amarantes, ainsi que nous allons l'établir par une étude détaillée de la végétation de ces plantes génératrices essentielles du salpêtre.

## II. — *Amarantus caudatus*.

La marche générale de la végétation de cette espèce a été définie, pour la plante totale, dans le présent Recueil, 6e série, t. V, p. 430 et 466.

Les cultures et les analyses ont été faites simultanément avec celles relatives à la Bourrache. Nous allons présenter les résultats sous la même forme, en les résumant dans deux Tableaux.

PREMIER TABLEAU.

| N°s d'ordre. | Date. | État. | Plante. Poids humide. | Plante. Poids sec. | Azotate. Poids absolu. | Azotate. Poids relatif sur 100 parties de plante sèche. | Azotate. Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1..... | (1883). | Graine. | 0gr,00074 | 0gr,00063 | Presque insensible. | » | » |
| 2..... | 26 avril. | Plantule. | 0,0107 | 0,00127 | 0gr,000097 | 1,6 | 1,0 |
| 3..... | 29 mai. | Végétation commençante. | 4,634 | 0,610 | 0gr,0627 | 4,4 | 0,7 |
| 4..... | 30 juin. | Floraison commençante. | 104,70 (1) | 16,15 | 0,924 | 5,7 | 1,2 |
| 5..... | 11 sept. | Floraison. | 502,0 | 177,8 | 0,394 | 1,0 | 0,6 |
| 6..... | 19 octobre. | Fructification et dessiccation commençante. | 349,5 | 287,9 | 7,430 | 3,1 | 2,5 |

(1) On a mis à part une grosse racine pivotante qui n'a pas été comptée.

SECOND TABLEAU.

| N°s d'ordre. | Date. | État. | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au poids du potassium total de la plante. | Rapport centésimal de l'azote de l'azotate au poids de l'azote albuminoïde. | Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait total. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1... | (1883). | Graine. | » | » | » |
| 2... | 26 avril. | Plantule. | 62 | 61 | 21 |
| 3... | 29 mai. | Végétation commençante. | 22 | 24 | 20 |
| 4... | 30 juin. | Débuts de la floraison. | 31 | 17 | 26,5 |
| 5... | 11 septembre. | Floraison. | 2,7 | 3 | 1,9 |
| 6... | 19 octobre. | Fructification et dessiccation commençante. | 8,6 | 11,6 | 7,7 |

D'après ces Tableaux :

1° Le poids absolu de l'azotate croît jusqu'à la floraison; puis il redescend jusqu'à un minimum, par suite de l'évolution génératrice; ensuite il augmente de nouveau, et vers la fin son poids absolu s'élève au maximum.

Cependant, cet accroissement du poids de l'azotate à la fin (3,1) répond surtout à l'accroissement général de la plante; car la proportion centésimale de ce sel demeure inférieure à celle qu'elle avait atteinte d'abord (5,7). Ce sont les mêmes résultats que pour la Bourrache (p. 36).

2° Aux débuts, dans la plantule, les deux tiers du potassium existent sous forme d'azotate, tiré du sol ou produit par la plante. Cet azotate est probablement alors emprunté au sol, dont il forme le sel soluble le plus diffusible.

Mais la répartition du potassium se modifie ensuite dans la plante, et la dose relative de ce métal contenue dans l'azotate diminue malgré l'accroissement de l'azotate. Elle diminue à la fois comme poids absolu, et comme poids relatif : ce qui s'accorde avec cette circonstance qu'une grande partie du nouvel azotate n'est pas tiré en nature du sol. Autrement, il devrait, dans tous les cas, demeurer proportionnel, ou à peu près, au poids du potassium absorbé par la plante.

La dose relative du potassium de l'azotate, comparée au potassium total, diminue, en même temps que l'azotate lui-même, pendant la floraison, pour remonter à la fin, toujours en même temps que la proportion de ce sel. Mais même alors elle ne forme pas au delà du douzième du potassium total; tandis qu'elle en constituait près des deux tiers aux débuts.

3° Le rapport entre l'azote contenu dans l'azotate et l'azote albuminoïde est maximum dans la plantule. Il baisse graduellement pendant le développement de la fleur, par suite de la formation du protoplasma; puis il remonte jusqu'au neuvième environ, à la fin de la vie du végétal. Ce sont là les mêmes phénomènes généraux que dans la Bourrache.

4° Quant au rapport absolu du poids du salpêtre à celui des principes solubles, il varie dans l'*Amarantus caudatus*, à peu près comme dans la Bourrache; à cela près que le jus de l'Amarante est plus riche en azotate. En effet, le salpêtre forme le cinquième de l'extrait au début; il s'élève même jusqu'au quart, aux débuts de la floraison. Il tombe alors à 2 centièmes, par suite de la formation prépondérante des albuminoïdes aux dépens de l'azote; pour remonter à 7,7 centièmes, vers la fin de la végétation.

La signification de ces analyses est la même en définitive que pour la Bourrache : il suffira donc de renvoyer

aux développements donnés précédemment. Les conclusions auxquelles on est conduit vont être de plus en plus confirmées par l'étude des autres espèces végétales.

### III. — *Amarantus nanus.*

La marche générale de la végétation de cette espèce a été définie pour la plante totale dans ce Recueil, 6e série, t. V, p. 434 et 469.

Deux Tableaux résument nos analyses au point de vue des azotates :

PREMIER TABLEAU.

| N°s d'ordre. | Dates. | État. | Plante. Poids sec. | Plante. Poids humide. | Azotate. Poids absolu. | Azotate. Poids relatif sur 100 parties de plante sèche. | Azotate. Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | gr | gr | gr | | |
| 1..... | (1883). | Graine. | 0,00066 | 0,00079 | Presque insensible. | » | » |
| 2..... | 29 mai. | Végétation commençante. | 0,518 | 3,520 | 0,0069 | 1,35 | 0,2 |
| 3..... | 22 juin. | Débuts de la floraison. | 4,75 | 23,63 | 0,103 | 2,0 | 0,6 |
| 4..... | 30 juin. | Autre. | 15,34 | 95,53 | 0,320 | 2,1 | 0,4 |
| 7..... | 7 septembre. | Fructification. | 123,1 | 370,92 | 2,658 | 2,2 | 0,5 |

SECOND TABLEAU.

| Nos d'ordre. | Dates. | État. | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au poids du potassium total. | Rapport centésimal de l'azote de l'azotate au poids de l'azote albuminoïde. | Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait total. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1..... | (1883). | Graine. | » | » | » |
| 2..... | 29 mai. | Végétation commençante. | 12,5 | 66 | 63 |
| 3..... | 22 juin. | Débuts de la floraison. | 18 | 9 | 12 |
| 4..... | 30 juin. | Autre. | 11 | 13 | 10 |
| 5..... | 7 septembre. | Fructification. | 32,7 | 18 | 2,1 |

La graine ne contenait que des traces d'azotate. Celui-ci s'est accru progressivement, son poids relatif ne surpassant pas d'ailleurs 2 centièmes et demeurant ensuite presque stationnaire. Cette circonstance semble liée à ce fait que les inflorescences existaient dès le 29 mars. En septembre leur prépondérance est énorme : or ce sont là des conditions différentes de celles que l'on observe sur les espèces précédentes ; elles semblent corrélatives de la dose du salpêtre dans l'*Amarantus nanus*. En effet, la proportion relative de l'azotate dans cette espèce ne surpasse guère 2 centièmes. Elle est alors fort inférieure à l'*Amarantus caudatus*, où elle s'élève jusqu'à 5,7 centièmes et demeure, même à la fin, égale à 7,1 centièmes. Dans l'*Amarantus nanus*, la proportion relative du salpêtre diminue en raison de l'activité des fonctions de reproduction et, par suite, de la formation du protoplasma et des principes azotés, lesquels prennent pour eux l'azote des azotates.

Observons seulement que dans l'*Amarantus nanus*, vers la fin de la végétation, l'azotate contient près du tiers de potassium total et il renferme un cinquième de l'azote des matières solubles.

## IV. — *Amarantus giganteus*.

La marche générale de la végétation a été définie dans cette espèce pour la plante totale, dans ce Recueil, 6e série, t. V, p. 436 et 470.

Voici les Tableaux des analyses relatives aux azotates :

PREMIER TABLEAU.

| N^os^ d'ordre. | Dates. | État. | Plante. Poids humide. | Plante. Poids sec. | Azotate. Poids absolu. | Azotate. Poids relatif sur 100 parties de plante sèche. | Azotate. Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1..... | (1883). | Graines. | gr 0,00076 | gr 0,00064 | Insensible. | » | » |
| 2..... | 26 avril. | Plantule. | 0,0067 | 0,0022 | » | » | » |
| 3..... | 29 mai. | Végétation commençante. | 0,438 | 0,092 | gr 0,00445 | 4,8 | 1,3 |
| 4..... | 22 juin. | Floraison. | 13,51 | 3,104 | 0,0393 | 1,3 | 0,4 |
| 5..... | 10 juillet (1). | » | 657,61 | 77,8 | 4,043 | 5,2 | 0,07 |
| 6..... | 17 septembre. | Floraison. | 1600,0 | 415,2 | 10,02 | 2,4 | 10,8 |
| 7..... | 19 octobre. | Fin de la végétation. | 384,40 | 318,3 | 16,28 | 5,15 | 25,1 |

(1) Les inflorescences n'ont pas été analysées, ni comptées dans le poids de la plante

SECOND TABLEAU.

| N°s d'ordre. | Dates. | État. | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au poids du potassium total. | Rapport centésimal de l'azote de l'azotate au poids de l'azote albuminoïde. | Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait total. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1..... | (1883). | Graines..... | » | » | » |
| 2..... | 26 avril. | Plantule..... | » | » | » |
| 3..... | 29 mai. | Végétation commençante... | 29,0 | 23,0 | 20,6 |
| 4..... | 22 juin. | Floraison ..... | 11,0 | 16,7 | 7,5 |
| 5..... | 10 juillet. | Idem..... | 29,0 | 30,5 | 19,0 |
| 6..... | 17 septembre. | Floraison..... | 26,0 | 24,3 | 17,6 |
| 7..... | 19 octobre. | Fin de la végétation..... | 71,0 | 57,0 | 47,0 |

Les azotates n'ont apparu qu'au moment où la plante, d'abord stationnaire, a pris un développement rapide; développement auquel les inflorescences de la plante ont d'ailleurs participé dès son début. Dans son état final, la plante est des plus riches en salpêtre (5,15 centièmes), et le salpêtre contient alors les deux tiers du potassium, précisément comme il est arrivé pour la plantule aux débuts (*Amarantus caudatus*). Mais, aux débuts, il s'agissait d'une trace d'azotate, presque impondérable et tirée vraisemblablement du sol en nature. Tandis qu'à la fin la dose de l'azotate est considérable et sa formation a eu lieu principalement au sein de la plante. Vers cette époque l'azotate de potasse renferme aussi le tiers de l'azote total et il forme la moitié de l'extrait. A ce moment d'ailleurs, la plante se dessèche et meurt : le salpêtre y cristallise simultanément, comme le montre la proportion de l'eau. Aussi s'explique-t-on aisément que ce sel puisse venir s'effleurir à la surface extérieure des divers organes.

### V. — *Amarantus melancolicus*.

La marche générale de la végétation dans cette espèce a été définie, pour la plante totale, dans le présent Recueil, 6e série, t. V, p. 438 et 447.

Voici les Tableaux des analyses relatives aux azotates :

PREMIER TABLEAU

| N°s d'ordre. | Dates. | État. | Plante | | Azotates | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Poids humide. | Poids sec. | Poids absolu. | Poids relatif sur 100 parties de la plante sèche. | Rapport au poids de l'eau. |
| | | | gr | gr | gr | | |
| 2..... | 26 avril. | Plantule. | 0,00597 | 0,00177 | 0,000039 | 2,2 | 0,9 |
| 3..... | 27 mai. | Débuts. | 1,143 | 0,286 | 0,0036 | 1,9 | 0,6 |
| 4..... | 16 juillet. | Avant floraison. | 64,0 | 8,52 | 0,374 | 4,4 | 0,7 |
| 5..... | 7 septembre. | Id. | 843,0 | 134,2 | 9,303 | 6,0 | 1,2 |
| 6..... | 3 octobre. | Floraison chétive(1). | 246,1 | 56,9 | 1,708 | 3,0 | 0,9 |
| 7..... | 19 octobre. | Dessiccation sur pied(2). | 56,44 | 13,44 | 0,238 | 1,8 | 0,6 |

(1) Rappelons qu'il s'agit ici d'un autre pied, dont la végétation a été moins active que celle du précédent.
(2) Ce pied était très chétif.

SECOND TABLEAU.

| N^os^ d'ordre. | Dates. | État. | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au poids du potassium total. | Rapport centésimal de l'azote de l'azotate à l'azote des albuminoïdes. | Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|---|---|
| 2... | 26 avril. | Plantule. | 16,0 | 7,6 | 8,0 |
| 3... | 27 mai. | Débuts. | » | 6,0 | 5,0 |
| 4... | 16 juill. | Avant floraison. | 23,9 | 21,0 | 13,0 |
| 5... | 7 sept. | Id. | 44,6 | 41,7 | 32,0 |
| 6... | 3 oct. | Floraison ébauchée. | 26,0 | 22,0 | 13,0 |
| 7... | 15 oct. | Dessiccation sur pied. | 19,4 | 14,4 | 12,6 |

La plante, se développant sans fleurir, a atteint son maximum d'azotate, lequel contenait alors près de la moitié du potassium, ainsi que de l'azote albuminoïde, etc.

Le dépérissement des pieds qui ont fructifié plus tard a concouru, aussi bien que la reproduction de la plante, à abaisser le taux du salpêtre.

## VI. — *Amarantus pyramidalis.*

La marche générale de la végétation dans cette espèce a été définie, pour la plante totale, dans le présent Recueil, 6^e^ série, t. V, p. 441 et 472.

Voici les Tableaux des analyses relatives aux azotates :

PREMIER TABLEAU.

| Nos d'ordre. | Dates. | État. | Plante — Poids humide. | Plante — Poids sec. | Azotates — Poids absolu. | Azotates — Poids relatif sur 100 parties de la plante sèche. | Azotates — Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2..... | 26 avril. | Plantule. | gr 0,00142 | gr 0,00102 | non dosable. | | |
| 3..... | 16 juillet. | Floraison à peine ébauchée. | 647,3 | 81,58 | gr 5,184 | 6,42 | 0,9 |
| 4..... | 7 septembre. | Floraison. | 3955,0 | 1077,68 | 8,146 | 0,76 | 0,3 |

SECOND TABLEAU.

| Nos d'ordre. | Dates. | État. | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au poids du potassium total. | Rapport centésimal de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|---|---|
| 2... | 26 avril. | Plantule. | » | » | » |
| 3... | 16 juill. | Floraison à peine ébauchée. | 39 | 38 | 3,1 |
| 4.... | 7 sept. | Floraison. | 10 | 14 | 4,4 |

La proportion absolue des azotates a été croissante; mais elle a crû bien moins vite que le développement du végétal. Il en résulte que le rapport initial est tombé au neuvième de sa valeur, lors de la floraison complète.

## VII. — *Amarantus bicolor.*

La marche générale de la végétation dans cette espèce a été définie, pour la plante totale, dans ce Recueil, 6e série, t. V, p. 442 et 473.

Voici les Tableaux des analyses relatives aux azotates :

PREMIER TABLEAU.

| N°s d'ordre | Dates. | État. | Plante — Poids humide. | Plante — Poids sec. | Azotate — Poids absolu. | Azotate — Poids relatif sur 100 parties de la plante sèche. | Azotate — Rapport au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2.... | 26 avril. | Plantule. | gr 0,0044 | gr 0,0022 | non appréciable | | |
| 3.... | 29 mai. | Végétation commençante. | 0,2738 | 0,0527 | gr 0,00154 | 2,0 | 0,7 |
| 4.... | 7 septembre. | Avant la floraison (1). | 933,0 | 140,72 | 6,409 | 4,5 | 0,8 |
| 5.... | 3 octobre. | Débuts de la floraison (2). | 59,31 | 16,09 | 0,269 | 1,66 | 0,6 |

(1) Plante vigoureuse.
(2) Plante chétive et flétrie.

SECOND TABLEAU.

| N° d'ordre. | Dates. | État. | Rapport centésimal du poids du potassium de l'azotate au poids du potassium total. | Rapport centésimal de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | Rapport centésimal de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|---|---|
| 2... | 26 avril. | Plantule. | » | » | » |
| 3... | 29 mai. | Végétation commençante. | 27 | 13 | 14,2 |
| 4... | 7 sept. | Avant floraison. | 38 | 33 | 17 |
| 5... | 3 oct. | Floraison débuts. | 10 | 20 | 6,7 |

L'azotate, d'abord croissant, a diminué lors de la floraison; peut-être en raison du caractère chétif du pied qui a fleuri, plutôt par épuisement que par suite d'un développement normal.

VII$^{bis}$. — *Amarantus sanguineus.* — *Amarantus paniculatus.* — *Amarantus speciosus :* variétés développées en même temps que le *bicolor.*

Sur le développement de ces variétés et leur composition générale dans la plante totale, *voir* ce Recueil, 6$^{e}$ série, t. V, p. 444.

Voici les Tableaux d'analyses relatives aux azotates :

16 juillet.

| État. | Plante sèche. | Azotate : poids absolu. | Azotate : poids relatif pour 100 parties (sec). | Azotate : rapport au poids de l'eau. | Rapports pour : K. | Az. | Extrait. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Amarantus sanguineus..... | gr 26,1 | gr 0,273 | 1,0 | 0,3 | 10 | 7 | 5,0 |
| Amarantus paniculatus..... | 9,0 | 0,171 | 1,9 | 0,2 | 12 | 10 | 6,5 |
| Amarantus speciosus..... | 105,6 | 3,895 | 3,7 | 1,5 | 33 | 13 | 2,7 |

## VIII. — *Célosie panachée.*

La marche générale de la végétation dans la plante totale, pour cette espèce et pour les deux variétés en lesquelles elle s'est dédoublée, a été exposée dans le présent Recueil, 6e série, t. V, p. 445 et 474.

PREMIER TABLEAU.

| N°s d'ordre. | Dates. | États. | | Plante. Poids humide. | Plante. Poids sec. | Azotate. Poids absolu. | Azotate. Poids relatif sur 100 parties de la plante sèche. | Azotate. Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | gr | gr | gr | | |
| 1..... | (1883) | Graine. | | » | » | » | » | » |
| 2..... | 26 avril. | Plantule. | | 0,009 | 0,0039 | Sensiblement nul. | | |
| 3..... | 29 mai. | Avant floraison. | | 0,763 | 0,085 | 0,0014 | 1,7 | 0,2 |
| 4..... | 30 juin. | Variété jaune | Débuts de floraison. | 6,36 | 2,05 | 0,021 | 1,0 | 0,4 |
| 4*bis*.... | » | Variété rouge | | 9,01 | 2,29 | 0,038 | 1,7 | 0,8 |
| 5..... | 3 octobre. | Variété jaune | Floraison. | 58,37 | 14,24 | 0,133 | 1,0 | 0,5 |
| 5*bis*.... | » | Variété rouge | | 55,26 | 14,34 | 0,068 | 0,5 | 0,2 |
| 6..... | 19 octobre. | Variété jaune. | | 42,81 | 11,33 | 0,223 | 2,0 | 0,8 |
| 6*bis*.... | » | Variété rouge. | | 125,45 | 32,77 | 0,390 | 1,2 | 0,4 |

SECOND TABLEAU.

| N^os d'ordre. | Dates. | États. | Rapport centésimal du poids du potassium de l'azotate au potassium total. | Rapport centésimal de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|---|---|
| 3.... | 29 mai. | | 14,0 | 10 | 8,0 |
| 4.... | 30 juin. | V. jaune. | 7,4 | 10 | 5,5 |
| 4*bis*.. | » | V. rouge. | 14,0 | 20 | 8,0 |
| 5.... | 3 octobre. | V. jaune. | » | 8 | 4,3 |
| 5*bis*.. | » | V. rouge. | » | 5 | 2,0 |
| 6.... | 19 octobre. | V. jaune. | 24,0 | 20 | 12,6 |
| 6*bis*.. | » | V. rouge. | 16,0 | 9 | 7,0 |

La Célosie se rapproche de l'*Amarantus nanus*, au point de vue de la marche comparée entre la végétation et la formation des azotates : ce qui nous dispense d'y insister, si ce n'est pour montrer la concordance des résultats.

## IX. — *Grande Consoude.*

Sur la marche de la végétation dans la plante totale, *voir* ce Recueil, 6^e^ série, t. V, p. 450 et 475.

Voici le Tableau des analyses d'azotates :

| N^os d'ordre. | Plante | | Azotate. Rapport à 100 parties de plante sèche. | Azotate. Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | humide. | sèche. | | |
| 27 mai..... | 68^gr^,6 | 17^gr^,16 | 0,02 | 0,007 |

Cette proportion est trop faible pour qu'il y ait lieu d'en tirer aucune conséquence générale.

## X. — *Luzerne*.

Sur la marche de la végétation dans la plante totale, *voir* ce Recueil, 6e série, t. V, p. 450 et 475.

Voici le Tableau des analyses relatives aux azotates :

| | | | | Azotate. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Plante | | | Rapport à 100 parties | |
| N° d'ordre. | État. | humide. | sèche. | poids absolu. | de plante sèche. | Rapport au poids de l'eau. |
| | | gr | gr | gr | | |
| 1.... | 25 juin. | 3,049 | 0,616 | 0,00018 | 0,041 | 0,008 |
| 2.... | 3 octobre (1). | 8,34 | 2,626 | 0,0038 | 0,172 | 0,06 |

Le 25 juin, l'azotate renfermait 0,4 centième du potassium total et une dose d'azote égale à 0,2 centième de l'azote albuminoïde. Il formait alors 1,5 centième du poids de l'extrait.

Le 3 octobre, l'azotate contenait 3,2 centièmes du potassium total et une dose d'azote égale à 1,1 centième de l'azote albuminoïde. Il formait alors 0,84 centième du poids de l'extrait.

Les résultats fournis par l'étude des diverses plantes que nous venons d'énumérer confirment en général ceux qui ont été observés sur la Bourrache. Nous en avons fait à plusieurs reprises la remarque dans le cours de ce Mémoire. Il suffira donc de renvoyer aux développements que nous avons donnés sur les conséquences physiologiques et chimiques de ces analyses relatives à la Bourrache pour caractériser la végétation de la plante dans son ensemble, envisagée dans ses rapports avec la formation de l'azotate de potasse.

(1) Regain.

# LES AZOTATES DANS LES DIFFÉRENTES PARTIES DES PLANTES;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

Comment le salpêtre se distribue-t-il dans la plante aux diverses périodes de la végétation et quelle est sa relation avec la proportion totale des éléments fondamentaux, qui entrent dans sa constitution, tels que le potassium et l'azote; nous voulons dire la proportion de cet élément contenue simultanément dans les feuilles, la tige, la racine et les fleurs? C'est ce que nous allons examiner, en donnant successivement nos analyses relatives à la Bourrache (*Borrago officinalis*) et aux neuf autres espèces, que nous avons étudiées méthodiquement à partir de l'époque où les diverses parties ont pu être séparées.

## I. — *Bourrache* (*Borrago officinalis*).

L'étude des poids relatifs des diverses parties de cette plante, ainsi que celle de la répartition des principes immédiats dans chacune de ses parties, ont été présentées dans ce Recueil, 6e série, t. V, p. 420 et 476.

Nous allons exposer maintenant la répartition des azotates, à partir de l'époque où la plante a présenté un poids suffisant pour qu'il fût possible d'analyser les divers organes séparément.

Voici les Tableaux de nos analyses :

3. *Débuts de la végétation*, 29 *mai*.

| | |
|---|---|
| Poids de la plante sèche..... | 1gr,4195 |
| » humide... | 13gr,625 |

PREMIER TABLEAU.

Les colonnes relatives au potassium, à l'azote, à l'extrait, à l'eau, expriment les mêmes rapports que ceux définis à la p. 35.

| | Plante. — Poids sec. | Azotates. Poids absolu. | Azotates. Poids relatif. | Azotates. Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 1,015 | 0,0053 | 0,5 | 0,08 |
| Tiges..... | 0,3575 | 0,0269 | 7,6 | 0,6 |
| Racines..... | 0,047 | 0,0026 | 5,4 | 0,8 |
| Plante totale. | 1gr,4195 | 0gr,0348 | 2,5 | 0,3 |

DEUXIÈME TABLEAU.

Voici le second Tableau : il contient les rapports relatifs au potassium, à l'azote, à l'extrait, dans la partie examinée :

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au poids du potassium total. | Rapport centésimal de l'azote de l'azotate au poids de l'azote des albumin. | Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | 5,9 | 1,8 | 4,2 |
| Tiges..... | 44,6 | 46,8 | 25,0 |
| Racines..... | 65,3 | 54,7 | 27,2 |
| Plante totale..... | 22,6 | 9,5 | 15 |

TROISIÈME TABLEAU.

Ajoutons enfin les chiffres suivants, qui montrent la répartition du salpêtre, rapporté à 100 parties, dans la plante :

| | |
|---|---|
| Feuilles..... | 3,9 |
| Tiges, pétioles et nervures. | 56,1 |
| Racines..... | 40,0 |
| Plante totale..... | 100,0 |

Ainsi, aux débuts de la végétation :

Les azotates sont surtout concentrés dans la tige, siège principal de leur formation, laquelle en renferme le maximum, relatif aussi bien qu'absolu, tandis que la racine en contient moins : ce qui montre bien que les azotates contenus dans la Bourrache ne viennent pas du sol, du moins en totalité.

La concentration des jus aqueux est différente aussi dans la tige et dans la racine; ce qui confirme l'opinion précédente. En effet, si les azotates étaient tirés entièrement du sol, en même temps que l'eau, la richesse des jus en azotates devrait être sensiblement la même dans la racine et dans la tige : les communications de l'une à l'autre étant immédiates, et l'évaporation n'ayant pas eu le temps de se produire d'une manière sensible dans cette dernière.

Dans la feuille, au contraire, les azotates tendent à disparaître, étant transformés en principes protéiques, par suite des actions réductrices qui s'y exercent : cette diminution des azotates dans la feuille a été remarquée, en effet, par tous ceux qui ont observé l'existence de ces sels dans les végétaux.

Observons encore que dans la Bourrache, aux débuts de la végétation, l'azote des azotates forme environ la moitié de l'azote protéique dans la tige et la racine; tandis qu'il n'en atteint pas les 2 centièmes dans la feuille : ce qui est conforme à l'induction précédente.

L'azotate contient à ce moment les deux tiers du potassium total, dans la racine; moitié, dans la tige; 6 centièmes seulement, dans les feuilles. Cependant celles-ci renferment une dose absolue de potassium maximum, la dose relative de cet élément s'y trouvant égale à la moitié de ce qu'elle est dans la tige.

De même, l'azotate de potasse forme le quart des matériaux solubles dans la tige et les racines; tandis que dans les feuilles, il n'en forme que 4 centièmes.

Tous ces résultats concordent dans leur signification générale.

*4. Débuts de la floraison, 12 juin.*

La plante totale sèche..... $2^{gr},127$
» humide..... $25^{gr},509$

PREMIER TABLEAU.

| | Plante. | Azotates. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Poids sec. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 0,824 | 0,00735 | 0,9 | 0,12 |
| Tige..... | 0,3665 | 0,0367 | 10,1 | 0,5 |
| Inflorescences.. | 0,5352 | 0,000 | 0,0 | » |
| Racines..... | 0,3052 | 0,0416 | 7,9 | 0,6 |
| Radicelles..... | 0,096 | 0,0023 | 2,2 | 0,5 |
| Plante totale. | $2^{gr},127$ | $0^{gr},0879$ | 4,2 | 0,4 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azote au poids du potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles..... | 3,1 | 6,3 | 7,5 |
| Tige..... | 13,0 | 42,0 | 23,8 |
| Inflorescences..... | » | » | » |
| Racines..... | 100 | 45,8 | 30,3 |
| Radicelles..... | 30,0 | » | 14,8 |
| Plante totale.... | 14,1 | 29,0 | 16,6 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 4,2 |
| Tiges..... | 48,0 |
| Racines..... | 37,6 |
| Radicelles..... | 10,2 |
| Inflorescences.... | 0,0 |
| Plante totale... | 100,0 |

Les azotates prédominent encore dans la racine et dans la tige, d'une façon absolue et surtout d'une façon relative. La tige en renferme le plus; ce qui montre bien qu'ils ne viennent pas de la racine, du moins en totalité.

Le travail de la floraison est, à ce moment, tellement actif que les fleurs ne contiennent pas traces d'azotates, tout l'azote du salpêtre étant changé en principes protéiques à mesure qu'il arrive dans ces organes. De même, les feuilles renferment moins de 1 centième d'azotate; tandis qu'elles contiennent seize fois plus d'azote sous forme de principes albuminoïdes.

Le poids des principes protéiques contenus dans chaque partie du végétal envisagée séparément s'élève à ce moment (*voir* ce Recueil, 6e série, t. V, p. 482) à 19 centièmes du poids sec des fleurs, et à 23 centièmes de celui des feuilles. Tandis que, dans la tige et la racine, ils constituent seulement 6,6 centièmes du poids sec; 5,9 dans les radicelles.

Insistons sur ce dernier point.

L'analyse des radicelles a pu être faite séparément, à ce degré de la végétation. Elle jette un jour nouveau sur la formation des azotates. En effet, les radicelles qui sont l'organe de l'absorption immédiate des liquides contenus dans le sol renferment seulement 2,2 centièmes d'azo-

tates; tandis que les azotates croissent à mesure que les sucs s'élèvent au sein de la plante, par suite de la marche de la sève. Dans le corps de la racine d'abord, qui est une véritable tige souterraine et participe à certains égards des mêmes fonctions, les azotates forment 7,9 du poids; puis, dans la tige, ils s'élèvent jusqu'à la proportion de 10,1 centièmes.

La proportion entre l'azotate et l'eau est à peu près la même dans ces trois régions.

Au contraire, la dose de l'extrait, double dans la racine de ce qu'elle est dans les radicelles, atteste les travaux chimiques spéciaux qui s'y accomplissent Le rapport du poids de l'azotate à celui de l'extrait est double également dans la racine de ce qu'il est dans les radicelles : tandis qu'il devrait être moindre, si l'azotate était tiré du sol. Dans cette hypothèse, sa proportion demeurerait la même; or celle des principes solubles et extractifs va sans cesse en augmentant : le rapport entre ces deux quantités devrait donc s'abaisser, tandis qu'au contraire il s'élève au profit de l'azotate : ceci est caractéristique.

Toutefois cette relation implique que les azotates se forment plus vite que les principes solubles : ce qui a lieu dans la racine, portion souterraine de la tige; mais ce qui cesse d'avoir lieu dans la portion aérienne de cette même tige, ou tige proprement dite. En effet, les analyses montrent que, contrairement à ce qui arrive dans la racine, le rapport des azotates à l'extrait diminue dans la tige. Cette diminution s'accentue davantage encore dans les feuilles, par suite de la formation incessante des matières solubles.

Insistons sur ce fait, bien connu, que les fonctions de la racine et de la tige ne sont pas radicalement distinctes, au point de vue de la Physiologie végétale. Or, nous voyons de même que les causes susceptibles de former les azotates dans

la tige aérienne agissent aussi dans la racine. Les analyses des radicelles sont très précieuses à ce point de vue, comme propres à établir entre le sol et la plante une transition que les premières séries d'analyses ne nous permettaient pas de préciser au même degré. On vient de montrer quelles conséquences il est permis d'en tirer.

L'obscurité dans laquelle se trouve la racine n'est pas un obstacle à cet égard; car elle est favorable à l'action des ferments nitriques, tels que celui de MM. Schlœsing et Müntz. La lumière, au contraire, accélère le développement des parties vertes et, par suite, la transformation des azotates en principes abuminoïdes. En fait, ces derniers renferment à peu près autant d'azote que les azotates dans la racine; ils en contiennent huit fois autant dans les tiges, trente fois autant dans les feuilles : ce qui montre combien leur développement est actif dans cette période de la végétation, c'est-à-dire aux débuts de la floraison.

Donnons encore, comme terme de comparaison, les analyses suivantes :

5. *Débuts de la floraison, plante un peu étiolée*, 12 *juin*.

La plante totale pèse à l'état sec..... $2^{gr},446$
» » humide..... $33^{gr},311$

PREMIER TABLEAU.

| | Plante. | Azotates. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Poids sec. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 1,307 | 0,0466 | 3,65 | 0,3 |
| Tiges..... | 0,753 | 0,0643 | 8,65 | 0,5 |
| Racines..... | 0,156 | 0,0103 | 6,65 | 0,7 |
| Inflorescences.. | 0,230 | 0,0013 | 0,59 | 0,07 |
| Plante totale. | $2^{gr},446$ | $0^{gr},1225$ | 5,09 | 0,4 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport du potassium de l'azotate au poids du potassium total. | Rapport de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | Rapport Poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | 21,4 | 15,5 | 14,1 |
| Tiges..... | 28,5 | 77,6 | 32,2 |
| Racines..... | » | » | 35,6 |
| Inflorescences..... | 0,23 | 0,08 | 21,1 |
| Plante totale..... | 27,5 | 32,0 | 21,6 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 38,4 |
| Tiges..... | 52,3 |
| Racines..... | 8,2 |
| Fleurs..... | 1,1 |
| Plante totale.. | 100,0 |

Ainsi les azotates sont maximum dans la tige, à la fois comme poids absolu et comme proportion relative. Cependant la tige est plus aqueuse à ce point de vue que la racine. La comparaison de ces résultats confirme donc le fait de la formation des azotates par la plante. Leur proportion relative est la plus forte ensuite dans les racines; elle est encore notable dans les feuilles, où ils renferment le cinquième du potassium. Les inflorescences représentent le minimum, à cause de la transformation des azotates dans les principes azotés du protoplasma et des organes reproducteurs.

Les périodes suivantes de la végétation sont très caractéristiques.

7. Au 7 septembre, époque de la fructification, la plante pesait $50^{gr},25$ à l'état sec; $188^{gr},8$ à l'état humide; et elle

ne contenait plus que $0^{gr},0114$ de salpêtre : soit 0,2 centième, renfermés exclusivement dans la tige.

A ce moment, les feuilles et les inflorescences n'en accusaient plus que des traces; la racine point du tout. Ceci montre bien qu'à cette époque de sa vie la plante ne saurait emprunter les azotates au sol, tandis que les actions qui les produisent dans la tige continuent à agir.

En somme, la formation des principes azotés destinés à la reproduction avait fait disparaître, lors de la fructification, la presque totalité des azotates. Ajoutons que ceux-ci ne contenaient plus alors sur 100 que : 0,27 du potassium total s'élevant à 100,00 parties. Leur azote répondait à 0,4 de l'azote protéique (s'élevant à 100,00 parties). Enfin le poids des azotates était seulement 0,13 sur 100,00 parties de l'extrait.

8. Le même jour une autre plante, morte et séchée sur pied, a été mise à part et analysée. Elle pesait $34^{gr},07$ à l'état sec; $40^{gr},71$ à l'état humide.

Les feuilles ($6^{gr},83$ sec) ne renfermaient que des traces d'azotate. De même les inflorescences ($9^{gr},68$ sec). Les tiges ($14^{gr},63$ sec) contenaient encore $0^{gr},195$ d'azotate de potasse, c'est-à-dire 1,35 centième; ce sel renfermait les 13,8 centièmes du potassium contenu dans ces organes; ils y répondaient en même temps à 37,7 centièmes de l'azote protéique et à 5,0 centièmes du poids de l'extrait.

Quant aux racines, elles pesaient $2^{gr},93$ sec; elles renfermaient $0^{gr},049$ d'azotate de potasse, soit 1,69 centième; ces azotates eux-mêmes renfermaient les 12,7 centièmes du potassium total de la racine, et ils répondaient à 53,1 centièmes de l'azote protéique. Ils formaient 5,8 centièmes du poids de l'extrait.

Le rapport entre le poids de l'azotate et le poids de l'eau subsistant dans la plante séchée sur pied ne présente plus de signification physiologique. Cependant il semble utile de le donner, ne fût-ce que comme élément de com-

paraison. Il s'élevait à 5,7 dans la tige et à 7,8 dans la racine; ce dernier chiffre est fort voisin de la saturation. L'azotate aurait donc à la rigueur pu s'effleurir à la surface des tiges et des racines, bien que sa proportion absolue y fût en réalité minime.

Examinons enfin la plante privée d'inflorescences, de façon à éliminer l'influence des fonctions de reproduction (ce Recueil, 6e série, t. V, p. 478, 480, 483, 486 et 489). Trois groupes d'analyses se rapportent à la Bourrache dans ces conditions :

9. 22 *juin*. — *Inflorescence retardée.*

Plante sèche..... 20gr,65
» humide..... 213gr

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | Azotates. Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 7,073 | traces | » | » |
| Tiges..... | 8,813 | 0,0164 | 0,19 | 0,015 |
| Pétioles et grosses nervures..... | 2,773 | 0,0062 | 0,22 | 0,2 |
| Racines..... | 1,428 | 0,0396 | 2,8 | 0,3 |
| Radicelles..... | 0,363 | 0,0134 | 2,4 | 0,2 |
| Plante totale... | 20gr,65 | 0gr,0756 | 0,37 | 0,04 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au poids total. | du l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | » | » | » |
| Tiges..... | 1,3 | 4,1 | 0,5 |
| Pétioles et grosses nervures. | 2,2 | 3,4 | 0,65 |
| Racines..... | 19,1 | » | 1,1 |
| Radicelles..... | 36,4 | 33,8 | 10,9 |
| Plante totale..... | 2,8 | 3,0 | 1,2 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | » |
| Tiges..... | 3,35 |
| Pétioles et grosses nervures... | 4,0 |
| Racines..... | 50,0 |
| Radicelles..... | 42,55 |
| Plante totale..... | 100,0 |

Dans ces échantillons, l'activité de la végétation a fait disparaître la majeure partie des azotates; comme on le reconnaît en comparant ces analyses avec celles du n° 4. Les racines, organes soustraits aux actions réductrices que la lumière développe, sont restées les plus riches. Elles sont demeurées plus riches que les radicelles, même relativement et quoique celles-ci contiennent le double du potassium sous forme d'azotate : ce qui confirme encore la formation des azotates dans les racines, de préférence aux radicelles.

10. 30 *juin. Inflorescences écartées.*

| | |
|---|---|
| Plante sèche..... | $17^{gr},124$ |
| » humide..... | $63^{gr},875$ |

Cette expérience est destinée à fournir un terme de comparaison, car elle se rapporte à une plante normale.

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotates. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | | | |
| Feuilles..... | 5,398 | 0,0195 | 0,336 | 0,7 |
| Tiges et pétioles. | 10,070 | 0,1047 | 1,07 | 0,3 |
| Racines..... | 1,656 | 0,0542 | 3,3 | 0,8 |
| Plante totale. | $17^{gr},124$ | $0^{gr},1784$ | 1,0 | 0,4 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | Rapport centésimal de l'azote de l'azotate à l'azote de l'albuminoïde. | Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | 3,0 | 3,8 | 2,4 |
| Tiges et pétioles... | 10,5 | 2,7 | 3,7 |
| Racines..... | 3,4 | 78 | 13,7 |
| Plante totale.... | 10 | 19 | 5 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties du salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 11 |
| Tiges et pétioles.... | 59 |
| Racines..... | 30 |
| Plante totale... | 100 |

Remarques analogues aux précédentes.

11. 7 *septembre. Inflorescences détruites systématiquement pendant deux mois et demi.*

Plante sèche..... $47^{gr},16$
» humide..... $262^{gr},4$

| | Plante sèche. | Azotate : Poids absolu. | Azotate : Poids relatif. | Azotate : Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 8,20 | 0 | 0 | 0 |
| Tiges..... | 34,35 | 0 | 0 | 0 |
| Racines..... | 4,61 | 0,005 | 0,1 | » |
| Plante totale. | $47^{gr},10$ | $0^{gr},005$ | 0,1 | 0 |

Ainsi le développement excessif des parties vertes et la vigueur de la végétation correspondante ont fait disparaître

à peu près en totalité les azotates. Leur absence, même dans la racine, montre bien qu'ils ne sont pas tirés du sol.

Contrôlons ces résultats par l'analyse des Amarantacées.

## II. — *Amarantus caudatus*.

L'étude du poids relatif des diverses parties de cette plante, ainsi que celle de la répartition des principes immédiats, ont été exposées dans ce Recueil, 6e série, t. V, p. 430 et 491.

Attachons-nous aux azotates.

### 3. *Débuts*, 29 *mai*.

Plante sèche..... $0^{gr},610$
» humide..... $4^{gr},634$

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotates | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 0,299 | 0,0024 | 0,8 | 0,16 |
| Tiges..... | 0,245 | 0,0204 | 8,4 | 1,0 |
| Racines..... | 0,066 | 0,0049 | 5,9 | 1,0 |
| Plante totale. | $0^{gr},610$ | $0^{gr},0267$ | 4,4 | 0,6 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles..... | 0,3 | 0,1 | 3,7 |
| Tiges..... | 32,4 | 6,3 | 25,0 |
| Racines..... | 49,2 | 41,8 | 32,4 |
| Plante totale.... | 21,3 | 6,5 | 16,7 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties d'azotate. |
|---|---|
| Feuilles..... | 5,45 |
| Tiges..... | 55,65 |
| Racines..... | 38,9 |
| Plante totale.. | 100,0 |

La tige l'emporte ici, au point de vue relatif et absolu de la dose des azotates. La concentration de ces sels, par rapport à l'eau, y est à peu près la même que dans la racine : ce qui montre, comme toujours, la génération des azotates dans la tige. Les feuilles renferment le minimum d'azotate.

Dans la racine, l'azotate contient la moitié du potassium ; un tiers dans la tige, etc.

*4. Débuts de la floraison, 30 juin.*

| | |
|---|---|
| Plante totale..... | $16^{gr},15$ |
| » humide..... | $104^{gr},7$ |

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotate. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 6,53 | 0,012 | 0,2 | 0,16 |
| Tiges..... | 6,45 | 0,827 | 13,0 | 1,5 |
| Racines..... | 2,57 | 0,074 | 2,9 | 0,8 |
| Inflorescences. | 0,60 | 0,010 | 1,7 | 1,7 |
| Plante totale. | $16^{gr},15$ | $0^{gr},923$ | 5,7 | 1,1 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | Rapport centésimal de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | 1,2 | 2,3 | 1,0 |
| Tiges..... | 52,6 | 196 (1) | 50,6 |
| Racines..... | 19,3 | 84 | 17,7 |
| Inflorescences..... | 18 | 22 | 6,0 |
| Plante totale.... | 30,5 | 85,6 | 26,5 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties d'azotate. |
|---|---|
| Feuilles..... | 1,1 |
| Tiges..... | 72,9 |
| Racines..... | 16,6 |
| Inflorescences.... | 9,4 |
| Plante totale... | 100,0 |

La formation de l'azotate dans la tige s'accentue ici davantage; mais ce sel tend à disparaître dans les feuilles et les inflorescences. On remarquera que la dose du salpêtre dans la sève de la tige est à peu près double de ce qu'elle est dans la racine: écart excessif qui montre bien que la tige est un siège de formation.

5. *Floraison,* 11 *septembre.*

Plante sèche..... $177^{gr},8$
» humide..... $502^{gr},20$

(1) Ce rapport, supérieur à 100, ne doit pas surprendre, les poids de l'azote de l'azotate et de l'azote albuminoïde étant évalués séparément et sans qu'on en fasse la somme dans le calcul du rapport.

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotate. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 28,5 | 0,017 | 0,06 | 0,03 |
| Tiges..... | 50,6 | 0,136 | 0,3 | 0,12 |
| Racines..... | 18,45 | 0,090 | 0,5 | 0,3 |
| Inflorescences. | 80,25 | 0,151 | 1,0 | 0,7 |
| Plante totale. | 177gr,8 | 0gr,394 | 1,0 | 0,5 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles..... | 0,4 | 0,6 | 0,3 |
| Tiges..... | 3,4 | 11,3 | 2,2 |
| Racines..... | 12,7 | 20,0 | 6,9 |
| Inflorescences..... | 25,0 | 1,8 | 2,0 |
| Plante totale.... | 2,7 | 3,0 | 1,9 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties d'azotate. |
|---|---|
| Feuilles..... | 5,9 |
| Tiges..... | 26,5 |
| Racines..... | 49,0 |
| Inflorescences.... | 18,6 |
| Plante totale.. | 100,0 |

L'azotate a rétrogradé, par suite du travail de reproduction qui a changé l'azote en matières protéiques.

6. *Fructification*, 19 *octobre*.

Plante sèche..... 287gr,9
» humide..... 349gr,5

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotate. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport à l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 43,7 | 0,024 | 0,06 | 0,4 |
| Tiges..... | 63,8 | 0,332 | 0,52 | 1,6 |
| Racines..... | 12,3 | 0,221 | 1,8 | 10,8 |
| Inflorescences. | 168,1 | 1,177 | 0,7 | 4,2 |
| Plante totale. | 287gr,9 | 1gr,754 | 0,61 | 2,8 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles..... | 0,8 | 0,6 | 0,44 |
| Tiges..... | 6,0 | 27 | 0,64 |
| Racines..... | 24,8 | 77 | 26,4 |
| Inflorescences..... | 10,0 | 8 | 6,9 |
| Plante totale.... | 8,0 | 8 | 2,0 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties d'azotate. |
|---|---|
| Feuilles..... | 15,4 |
| Tiges..... | 19 |
| Racines..... | 12,6 |
| Inflorescences.... | 67 |
| Plante totale... | 100,0 |

La répartition de l'azotate est ici singulière. En effet, son poids absolu est maximum dans les inflorescences; mais ce résultat est la conséquence du poids absolu de celles-ci, qui était énorme dans ce pied végétal.

La proportion relative est minimum dans les feuilles, comme toujours. La proportion relative est maximum dans les racines, tout en y étant assez faible d'ailleurs.

Mais, circonstance remarquable, la dose de l'eau dans les racines est telle que le salpêtre devrait s'y trouver à l'état cristallisé; circonstance qui semblerait incompatible à la fois avec la vie du végétal et avec l'emprunt du salpêtre aux liquides contenus dans le sol. Elle paraît due dès lors à quelque irrégularité de distribution et reflux des jus intérieurs, pendant la marcescence finale; la plante à ce moment étant déjà presque entièrement desséchée sur pied.

Observons enfin que le poids absolu des azotates est maximum à la fin de la végétation; mais ceci résulte du développement général acquis par la plante. En effet, ce poids n'est même pas double alors de ce qu'il était le 30 juin, époque où la plante pesait 17 fois moins; c'est cette dernière époque qui répond au maximum relatif.

## III. — *Amarantus nanus*.

L'étude relative à la proportion des diverses parties de cette plante a été exposée dans le présent Recueil, 6e série, t. V, p. 434; celle relative à la répartition des principes immédiats, p. 493, 510, 525, 540, 554.

Voici les analyses concernant les azotates :

2. 29 *mai. Végétation commençante.*

Poids de la plante..... $0^{gr},518$
» humide..... $3^{gr},520$

PREMIER TABLEAU.

| | Azotates. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Poids sec. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport à l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 0,2695 | 0,0004 | 0,13 | 0,03 |
| Tiges..... | 0,1765 | 0,0054 | 3,15 | 0,4 |
| Racines..... | 0,050 | 0,0011 | 2,24 | 0,5 |
| Inflorescences. | 0,022 | traces | » | » |
| Plante totale. | $0^{gr},518$ | $0^{gr},069$ | 2,4 | 0,14 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | Rapport centésimal de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | 1,5 | 0,5 | 0,7 |
| Tiges..... | 23,2 | 22,6 | 11,7 |
| Racines..... | 21,0 | 17,0 | 11,6 |
| Inflorescences..... | » | » | » |
| Plante totale.... | 12,5 | 6,6 | 6,3 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de l'azotate. |
|---|---|
| Feuilles..... | 2,4 |
| Tiges..... | 57,0 |
| Racines..... | 40,6 |
| Plante totale... | 100,0 |

L'azotate est minimum dans la feuille, maximum dans la tige intermédiaire dans la racine : résultats qui ont à la fois un caractère absolu et relatif. Celui qui concerne la racine est rendu plus frappant par le fait d'une concentration plus grande de l'azotate dans les jus de la racine.

La tige est aussi plus riche relativement aux matières azotées; ce qui montre bien que les azotates n'y ont pas diminué en se changeant en albuminoïdes, comme il arrive dans la feuille; ou bien, si ce changement s'est produit dans la tige, il a été plus que compensé par la formation simultanée de l'azotate.

3. 27 *juin. Débuts de la floraison.*

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | Azotates. Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 1,781 | 0,003 | 0,18 | 0,05 |
| Tiges..... | 1,344 | 0,072 | 5,4 | 0,91 |
| Racines..... | 0,739 | 0,017 | 2,2 | 1,0 |
| Inflorescences.. | 0,886 | 0,011 | 1,2 | 0,3 |
| Plante totale. | 4gr,75 | 0gr,103 | 2,2 | 0,7 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | 1,5 | 0,8 | 1,0 |
| Tiges..... | 42,2 | 64,0 | 31,0 |
| Racines..... | 33,0 | 41,0 | 18,0 |
| Inflorescences..... | 13,7 | 8,0 | 5,4 |
| Plante totale.... | 20 | 10 | 13,5 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition dans 100 parties de l'azotate. |
|---|---|
| Feuilles..... | 3,0 |
| Tiges..... | 70,0 |
| Racines..... | 16,5 |
| Inflorescences.... | 10,5 |
| Plante totale... | 100,0 |

L'azotate est prépondérant dans la tige, comme poids absolu et comme poids relatif, et il y comprend une dose relative du potassium total supérieure à celle qui répond à la racine. On arrive à la même conclusion, si on compare l'azotate aux albuminoïdes ou à l'extrait.

**Enfin l'azotate est minimum dans la feuille, conformément à ce qui arrive d'ordinaire.**

*5. 30 juin.*

Poids de la plante sèche... 15gr.34
» humide.. 95gr.53

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotates. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 7,218 | 0,007 | 0,09 | 0,02 |
| Tiges..... | 5,561 | 0,239 | 4,4 | 0,6 |
| Racines..... | 1,598 | 0,056 | 3,6 | 1,0 |
| Inflorescences.. | 0,959 | 0,018 | 1,9 | 0,5 |
| Plante totale. | 15gr,336 | 0gr,320 | 2,1 | 0,4 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles..... | 0,5 | 0,4 | 0,6 |
| Tiges..... | 19,4 | 38,9 | 44,6 |
| Racines..... | 29,4 | 49,7 | 18,4 |
| Inflorescences.... | 16,0 | 10,5 | 11,1 |
| Plante totale... | 11,1 | 13,2 | 10,2 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 0,9 |
| Tiges..... | 44,2 |
| Racines..... | 35,85 |
| Inflorescences.... | 19,05 |
| Plante totale... | 100,0 |

Le poids absolu de l'azotate est maximum dans la tige, aussi bien que son poids relatif. La racine vient ensuite, Cependant la concentration du jus en azotates et sa richesse en potassium sont plus grandes dans la racine : ce qui constitue une nouvelle preuve de la formation de l'azotate dans la tige, puisque la dose relative et absolue de ce sel y est la plus grande.

L'azotate diminue dans les inflorescences et surtout dans les feuilles, où il ne forme qu'une fraction de plus en plus minime de l'azote total.

Ces résultats sont conformes à ceux de l'analyse 3, qui concerne le végétal à la même période de la végétation.

5. 7 *septembre*. — *Fructification*.

Poids de la plante sèche..... 123gr, 1
» humide..... 370gr, 92

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | Azotates. Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 14,01 | 0,100 | 0,7 | 0,5 |
| Tiges..... | 16,49 | 0,670 | 4,1 | 1,4 |
| Racines..... | 3,78 | 0,096 | 2,5 | 2,2 |
| Inflorescences... | 88,79 | 1,792 | 1,9 | 1,0 |
| Plante totale. | 123gr,1 | 2gr,658 | 2,2 | 1,1 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | 5,0 | 9,0 | 9,0 |
| Tiges..... | 44,0 | 7,6 | 40,0 |
| Racines..... | 6,0 | 55,0 | 31,0 |
| Inflorescences..... | 43,0 | 14,0 | 20,0 |
| Plante totale.... | 32,7 | 18,0 | 20,9 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 5,0 |
| Tiges..... | 43,9 |
| Racines..... | 62,6 |
| Inflorescences.... | 42,3 |
| Plante totale... | 100,0 |

Le poids absolu maximum de l'azotate existe dans les inflorescences, à cause de leur poids énorme; mais la richesse relative maximum est toujours dans la tige. Là aussi on observe la concentration la plus grande du jus en azotate : c'est encore là que ce sel comprend la plus forte dose de potassium.

Le poids le plus grand de l'azotate (2,65) répond au développement maximum de la plante. Au contraire, le poids relatif du sel (2,1 à 2, 2) est demeuré à peu près constant dans cette espèce pendant toute la durée de la végétation.

## IV. — *Amarantus giganteus.*

Sur la formation des diverses parties de la plante, *voir* ce Recueil, 6e série, t. V, p. 436; sur la répartition des principes immédiats, p. 495, 512, 527, 542, 556.

Voici les Tableaux relatifs aux azotates :

3. 29 *mai.* — *Végétation commençante.*

| | |
|---|---|
| Plante sèche..... | 0gr,092 |
| » humide..... | 0gr,438 |

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotates. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 0,039 | 0,00014 | 0,4 | 0,13 |
| Tiges..... | 0,030 | 0,0018 | 6,0 | 1,2 |
| Racines..... | 0,008 | 0,00024 | 3,0 | 0,8 |
| Panicules..... | 0,015 | 0,0012 | 7,9 | 2,2 |
| Plante totale. | 0gr,092 | 0gr,00338 | 3,6 | 0,8 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles..... | 2,2 | 1,7 | 1,6 |
| Tiges..... | 33 | 46,7 | 25,5 |
| Racines..... | 29 | 28 | 14 |
| Panicules..... | 61 | 35 | 37 |
| Plante totale.... | 29 | 21 | 15 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 4 |
| Tiges..... | 53 |
| Racines..... | 7 |
| Panicules..... | 36 |
| Plante totale..... | 100 |

Le maximum absolu et relatif est encore dans la tige; les feuilles sont au maximum; les panicules intermédiaires.

4. 22 *juin*. — *Floraison*.

Plante sèche..... 3gr,104
» humide..... 13gr,51

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | Azotates. Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 0,767 | 0,0015 | 0,20 | 0,07 |
| Tiges et pétioles. | 1,069 | 0,0297 | 2,8 | 0,7 |
| Racines..... | 0,353 | 0,0020 | 0,7 | 0,3 |
| Inflorescences... | 0,914 | 0,0081 | 0,9 | 0,3 |
| Plante totale.. | 3gr,104 | 0gr,0413 | 1,3 | 0,4 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | 1,8 | 2,7 | 1,1 |
| Tiges..... | 29,3 | 82 | 19 |
| Racines..... | 16 | 14 | 4 |
| Inflorescences..... | 12,5 | 6,1 | 4,5 |
| Plante totale.... | 15 | 18 | 8 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 3 |
| Tiges..... | 72 |
| Racines..... | 5 |
| Inflorescences..... | 20 |
| Plante totale.... | 100,0 |

Prépondérance relative des azotates dans la tige. C'est là aussi que leur concentration dans le jus est maximum.

5. 16 *juillet.*

Plante sèche (1)..... $77^{gr},78$
» humide..... $657^{gr},61$

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotates. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 34,49 | 0,269 | 0,8 | 0,1 |
| Tiges..... | 34,51 | 2,959 | 8,7 | 0,9 |
| Racines..... | 6,17 | 0,671 | 10,8 | 1,1 |
| Radicelles..... | 2,61 | 0,144 | 5,6 | 1,1 |
| Plante totale. | $77^{gr},78$ | $4^{gr},043$ | 5,2 | 0,7 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles..... | 5,3 | 3,2 | 3,1 |
| Tiges..... | 34,7 | 77,8 | 25,9 |
| Racines..... | 53,5 | 100 | 43 |
| Radicelles..... | 44,8 | 57 | 32 |
| Plante totale.... | 26,9 | 25,8 | 15,6 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties du salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 6,5 |
| Tiges..... | 73 |
| Racines..... | 17 |
| Radicelles..... | 3,5 |
| Plante totale... | 100,0 |

(1) Les inflorescences, pesant $6^{gr},7$ à l'état sec, ont été mises à part.

La richesse de la tige et de la racine en salpêtre est très grande à ce moment. On remarquera que les radicelles sont relativement plus pauvres que les racines, conformément à ce que nous avons déjà observé (p. 69).

6. *Floraison.* — 17 *septembre.*

Plante sèche..... 415gr, 19
» humide..... 1600gr

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | Azotates. Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 52,00 | 0,16 | 0,3 | 0,1 |
| Tiges..... | 150,57 | 6,90 | 4,6 | 1,6 |
| Racines..... | 14,35 | 5,70 | 4,0 | 1,0 |
| Radicelles..... | 13,99 | 1,760 | 1,3 | 0,6 |
| Inflorescences.. | 184,28 | 0,55 | 0,3 | 0,1 |
| Plante totale. | 415gr,19 | 13gr,31 | 3,2 | 1,0 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | 0,6 | 2 | 1,7 |
| Tiges..... | 43 | 143 | 30 |
| Racines..... | 32 | 120 | 34 |
| Radicelles..... | 51 | 40 | 12 |
| Inflorescences.... | 4 | 1 | 3 |
| Plante totale... | 33 | 31 | 16 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... .. | 1,2 |
| Tiges..... | 45 |
| Racines..... | 38 |
| Radicelles..... | 12 |
| Inflorescences..... | 3,8 |
| Plante totale.... | 100,0 |

Le maximum relatif et absolu existe toujours dans la tige, ainsi que la concentration la plus forte.

Dans les inflorescences, qui sont extrêmement développées, les azotates sont peu abondants.

7. 19 *octobre. — Fin de la végétation.*

Plante sèche..... $318^{gr},3$
» humide..... $384^{gr},0$

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotates. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 43,38 | 0,351 | 0,81 | 5 |
| Tiges..... | 111,0 | 2,170 | 1,95 | 8 |
| Racines..... | 32,69 | 0,773 | 2,36 | 11 |
| Inflorescences.. | 131,19 | 1,450 | 1,11 | 6 |
| Plante totale. | $318^{gr},3$ | $4^{gr},744$ | 1,5 | 9 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles..... | 10 | 6 | 4,3 |
| Tiges..... | 36 | 36 | 30 |
| Racines..... | 35 | 72 | 23 |
| Inflorescences..... | 13 | 10 | 9 |
| Plante totale..... | 21 | 17 | 14 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 7,5 |
| Tiges..... | 45,8 |
| Racines..... | 16,2 |
| Inflorescences..... | 30,5 |
| Plante totale... | 100,0 |

Le poids absolu de l'azotate est maximum dans la tige; le poids relatif l'emporte un peu dans les racines. Mais ces rapports ne sont pas très concluants, parce que la proportion de l'eau est telle dans l'état de la plante arrivée au terme de sa carrière, qu'une portion de l'azotate doit cristalliser, à cause de l'état de dessiccation de la plante.

Comparons maintenant la marche successive de la végétation dans cette espèce, au point de vue de la génération des azotates. Le poids absolu de ces sels était maximum à la fin, de même que celui de la plante. Quant au poids relatif, il a varié de 3,6 (29 mai) à 1,3 (22 juin); par suite de l'évolution des parties vertes. Puis il a remonté jusqu'à son maximum 5,2 (10 juillet), pour s'abaisser de nouveau à 3,2 (17 septembre), pendant la période de fructification.

## V. — *Amarantus melancolicus.*

Sur la formation des diverses parties de la plante dans cette espèce, *voir* le présent Recueil, 6ᵉ série, t. V, p. 438 : sur la répartition des principes immédiats, p. 498, 514, 530, 544, 559.

3. 27 *mai.* — *Débuts de la végétation.*

| | |
|---|---|
| Plante sèche..... | $0^{gr},286$ |
| » humide..... | $1^{gr},143$ |

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | Azotates — Poids absolu. | Azotates — Poids relatif. | Azotates — Rapport au poids de l'ean. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 0,1880 | 0,00075 | 0,4 | 0,14 |
| Tiges et pétioles. | 0,0681 | 0,0017 | 2,4 | 0,67 |
| Racines..... | 0,0295 | 0,0010 | 3,5 | 1,4 |
| Plante totale. | 0gr,2856 | 0gr,00345 | 1,3 | 0,1 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal — du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | 2,6 | 1,6 | 1,6 |
| Tiges..... | 24,0 | 24,0 | 10,5 |
| Racines..... | » | 35,0 | 15,0 |
| Plante totale.... | » | 6,0 | 5,0 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 21 |
| Tiges..... | 50 |
| Racines..... | 29 |
| Plante totale.. | 100 |

Le poids absolu de l'azotate est maximum dans la tige. Dans la racine, le poids relatif de l'azotate est un peu plus fort que dans la tige; mais la concentration y est double.

4. 16 *juillet.* — *Avant la floraison.*

Plante sèche..... 8gr,5
» humide..... 64gr,0

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | Azotates — Poids absolu. | Azotates — Poids relatif. | Azotates — Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 5,467 | 0,049 | 0,9 | 0,2 |
| Tiges..... | 2,116 | 0,249 | 11,9 | 1,2 |
| Racines..... | 0,927 | 0,076 | 8,3 | 1,62 |
| Plante totale. | 8gr,51 | 0gr,374 | 4,4 | 0,7 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal — du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | 5,4 | 3,9 | 3,7 |
| Tiges..... | 52,0 | 50,6 | 40,5 |
| Racines..... | 50,6 | 43,1 | 33,2 |
| Plante totale.... | 23,9 | 21,0 | 13,0 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 13 |
| Tiges..... | 67 |
| Racines..... | 20 |
| Plante totale... | 100,0 |

Le salpêtre est maximum dans la tige, comme poids absolu et relatif. La concentration est la même dans la tige et dans la racine. Les feuilles sont minimum, comme toujours.

5. *7 septembre. — Avant la floraison.*

Plante sèche..... 134gr,2
» humide..... 842gr

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotates. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 53,38 | 1,414 | 2,66 | 0,85 |
| Tiges..... | 68,28 | 7,409 | 10,8 | 1,5 |
| Racines..... | 12,50 | 0,480 | 3,9 | 1,0 |
| Plante totale. | 134gr,16 | 9gr,303 | 6,9 | 1,4 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles..... ..... | 27,1 | 10,5 | 13,0 |
| Tiges..... | 51,5 | 97,0 | 46,1 |
| Racines..... | 39,2 | 46,4 | 27,8 |
| Plante totale.... | 44,6 | 41,7 | 32,4 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 15 |
| Tiges..... | 80 |
| Racines..... | 5 |
| Plante totale... | 100 |

La prépondérance des azotates dans la tige s'accentue en ce moment, comme dans la Bourrache. On remarquera que les sucs de la tige sont plus riches en azotates que ceux de la racine.

6. 2 *octobre.* — *Floraison : pied en état médiocre.*

Plante sèche..... 56gr,9
» humide..... 246gr,1

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotates. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 26,68 | 0,271 | 1,9 | 0,85 |
| Tiges..... | 19,27 | 0,640 | 3,3 | 0,67 |
| Racines..... | 4,97 | 0,320 | 6,4 | 2,5 |
| Inflorescences.. | 6,04 | 0,467 | 7,1 | 2,0 |
| Plante totale. | 56gr,9 | 1gr,698 | 3,0 | 1,0 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles..... | 12,0 | 6,2 | 6,1 |
| Tiges..... | 22,1 | 32,8 | 15,5 |
| Racines..... | 87,0 | 68,6 | 43,6 |
| Inflorescences..... | 78,1 | 40,0 | 32,1 |
| Plante totale.... | 26,0 | 22,0 | 13,0 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles. ..... | 16 |
| Tiges..... | 38 |
| Racines..... | 19 |
| Inflorescences. .. | 27 |
| Plante totale... | 100,0 |

La concentration des jus, suivant les deux extrémités opposées du végétal (racines, inflorescences), est remarquable.

19 *octobre*. — *Fin de la plante* (*chétive*).

Plante sèche..... 13gr,37
» humide..... 56gr,44

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotates | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 3,42 | 0,050 | 1,5 | 0,75 |
| Tiges..... | 4,61 | 0,073 | 1,6 | 0,36 |
| Racines..... | 0,84 | 0,008 | 0,9 | 0,20 |
| Inflorescences.. | 4,57 | 0,107 | 2,4 | 0,9 |
| Plante totale. | 13gr,37 | 0gr,238 | 1,8 | 0,6 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles..... | 11,7 | 10 | 10,7 |
| Tiges..... | 12,3 | 16 | 10,1 |
| Racines..... | 16,6 | 6 | 11,3 |
| Inflorescences..... | 25,0 | 20 | 15,3 |
| Plante totale.... | 19,4 | 16 | 12,6 |

La dessiccation progressive a amené, par capillarité, un maximum de concentration du liquide dans les sommités de la plante.

## VI. — *Amarantus pyramidalis*.

Sur la formation des diverses parties de la plante, *voir* ce Recueil, 6e série, t. V, p. 441 ; sur la répartition des principes immédiats, p. 500, 517, 532, 547, 561.

Voici les Tableaux des analyses relatifs aux azotates :

3. 16 *juillet*. — *Floraison à peine ébauchée.*

Poids de la plante sèche... 31gr,58
» humide. 647gr,3

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotates. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | gr | gr |
| Feuilles..... | 29,75 | 0,42 | 1,4 | 0,3 |
| Tiges..... | 40,12 | 4,21 | 10,6 | 1,2 |
| Racines..... | 6,59 | 0,34 | 5,3 | 0,9 |
| Radicelles..... | 3,50 | 0,20 | 5,7 | 0,9 |
| Inflorescences.. | 1,62 | 0,013 | 0,8 | 0,2 |
| Plante totale. | 81gr,58 | 5gr,84 | 6,42 | 0,9 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote, de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles..... | 10,0 | 5,0 | 9,3 |
| Tiges..... | 51,0 | 96,0 | 43,0 |
| Racines..... | 45,0 | 63,0 | 29,5 |
| Radicelles..... | 52,0 | 50,0 | 36,0 |
| Inflorescences... | 13,3 | 3,1 | 3,7 |
| Plante totale.. | 38,0 | 36,9 | 30,6 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 5,9 |
| Tiges..... | 44,6 |
| Racines..... | 22,1 |
| Radicelles..... | 24,1 |
| Inflorescences.... | 3,3 |
| Plante totale... | 100,0 |

Dans la tige le poids des azotates est à la fois maximum relatif et maximum absolu : elle est deux fois aussi riche que la racine. En même temps, le rapport de l'azotate à l'eau y est supérieur d'un tiers. Les racines et les radicelles ont à peu près le même titre relatif en azotates. Mais ceux-ci ont baissé, comme toujours, dans les feuilles et les inflorescences, par suite de la formation des albuminoïdes.

*4. 7 septembre. — Floraison.*

Plante sèche..... $1077^{gr},58$
» humide..... $3955^{gr}$

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | Azotates. Poids absolu. | Azotates. Poids relatif. | Azotates. Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 261,85 | 1,621 | 0,6 | 0,3 |
| Tiges..... | 672,33 | 5,141 | 0,8 | 0,3 |
| Racines..... | 56,78 | 0,237 | 0,4 | 0,14 |
| Radicelles.... | 33,92 | 0,593 | 1,8 | 0,8 |
| Inflorescences. | 52,70 | 0,554 | 1,0 | 0,3 |
| Plante totale. | $1077^{gr},58$ | $8^{gr},146$ | 0,76 | 0,3 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | Rapport centésimal de l'azote, de l'azotate à l'azote albuminoïde | Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | 3,9 | 3,28 | 2,5 |
| Tiges..... | 16,4 | » | 5,5 |
| Racines..... | 10,5 | 10,4 | 2,8 |
| Radicelles.... | 38,8 | 41,9 | 17,2 |
| Inflorescences. | 15,4 | 6,9 | 3,8 |
| Plante totale. | 10,4 | 14,1 | 4,4 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles ..... | 13,0 |
| Tiges..... | 16,5 |
| Racines ..... | 8,9 |
| Radicelles ..... | 39,1 |
| Inflorescences.... | 22,5 |
| Plante totale.. | 100,0 |

Le poids des azotates a baissé énormément, par suite des progrès de la végétation dans la plante, devenue énorme : par suite leur répartition même a été troublée.

## VII. — *Amarantus bicolor.*

Sur la formation des différentes parties de la plante dans cette espèce, *voir* le présent Recueil, 6ᵉ série, t. V, p. 442; sur la répartition des principes immédiats, *voir* p. 501, 518, 533, 548, 562.

3. 29 *mai.* — *Végétation commençante.*

Plante sèche..... $0^{gr},0527$
» humide..... $0^{gr},2738$

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | Azotates. Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles ..... | 0,0365 | 0,0008 | 2,2 | 0,6 |
| Tiges..... | 0,0119 | 0,0004 | 3,4 | 0,7 |
| Racines..... | 0,0043 | 0,00034 | 8,0 | 2,0 |
| Plante totale. | $0^{gr},0527$ | $0^{gr},00154$ | 3,0 | 0,7 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | Rapport centésimal de l'azote, de l'azotate à l'azote albuminoïde | Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles ..... | 24 | 9 | 12 |
| Tiges..... | 26 | 20 | 15 |
| Racines..... | 56 | 75 | 28 |
| Plante totale.. | 30 | 13 | 15 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 52 |
| Tiges ..... | 26 |
| Racines..... | 22 |
| Plante totale. | 100 |

Le maximum absolu et le minimum relatif des azotates sont ici dans les feuilles; le maximum relatif dans les racines, ainsi que la concentration maximum. Ceci semble indiquer l'influence prépondérante des sels absorbés aux dépens du sol, par la petite plante à ses débuts : observation que nous avons déjà faite à plusieurs reprises.

4. 7 *septembre.* — *Avant floraison.*

Plante sèche..... $140^{gr},72$
» humide..... $933^{gr},0$

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | Azotates. Poids absolu. | Azotates. Poids relatif. | Azotates. Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles ..... | 44,74 | 0,634 | 1,43 | 0,4 |
| Tiges..... | 77,14 | 4,945 | 6,40 | 0,9 |
| Racines..... | 18,84 | 0,830 | 4,40 | 0,9 |
| Plante totale. | $140^{gr},72$ | $6^{gr},409$ | 4,55 | 0,8 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | Rapport centésimal de l'azote, de l'azotate à l'azote albuminoïde. | Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | 10,8 | 5,9 | 5,5 |
| Tiges..... | 15,5 | 71,9 | 21,8 |
| Racines..... | 39,5 | 44,4 | 21,2 |
| Plante totale. | 37,9 | 32,9 | 16,8 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 10,0 |
| Tiges..... | 77,1 |
| Racines..... | 12,9 |
| Plante totale. | 100,0 |

La tige a repris sa prépondérance ordinaire, au point de vue absolu comme au point de vue relatif. Les feuilles sont minimum à tous égards. La concentration est la même sensiblement dans la tige et les racines. Mais dans la tige, l'azotate renferme une proportion relative de potassium supérieur de moitié à celle de la racine : nouvelle preuve de la formation du premier dans la tige.

5. *Débuts de la floraison,* 3 *octobre.*

Plante sèche..... $16^{gr},09$
» humide..... 59,31

Plante chétive et végétation épuisée.

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | Azotates. Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 2,13 | 0,017 | 0,79 | 0,4 |
| Tiges ..... | 10,73 | 0,027 | 0,25 | 0,08 |
| Racines ..... | 1,08 | 0,048 | 0,44 | 0,13 |
| Inflorescences... | 2,15 | 0,050 | 2,32 | 1,2 |
| Plante totale.. | 16gr,09 | 0gr,142 | 0,88 | 0,5 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote, de l'azotate à l'azote albuminoïde | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles ..... | 8,3 | 4,5 | 3,6 |
| Tiges..... | 2,9 | 5,3 | 0,9 |
| Racines..... | 12,2 | 0,4 | 3,3 |
| Inflorescences... | 27,1 | 13,8 | 11,7 |
| Plante totale.. | 10,0 | 10,2 | 3,5 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles ..... | 12,0 |
| Tiges..... | 19,0 |
| Racines ..... | 33,8 |
| Inflorescences... | 35,2 |
| Plante totale. | 100,0 |

La dose du salpêtre dans la plante et dans chacune de ses parties a baissé énormément, sous la double influence de la reproduction de la plante et de son épuisement vital. La concentration maximum existe dans les inflorescences et dans la tige : probablement parce que l'évapora-

tion résultant de la marcescence finale a tendu à y porter les liquides.

## VII (*bis*). — *Amarantus sanguineus*.

Sur la formation des différentes parties de la plante dans cette variété, *voir* le présent Recueil, 6e série, t. V, p. 444; sur la répartition des principes immédiats, p. 503, 519.

16 *juillet*.

Poids de la plante sèche..... 26gr,14
» humide.... 107gr,97

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | Azotates. Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 11,16 | 0,017 | 0,15 | 0,05 |
| Tiges..... | 12,40 | 0,238 | 1,92 | 0,5 |
| Racines..... | 1,46 | 0,016 | 1,09 | 0,4 |
| Inflorescences.. | 1,12 | 0,002 | 0,15 | 0,07 |
| Plante totale. | 26gr,14 | 0gr,273 | 1,04 | 0,3 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote, de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
|---|---|---|---|
| Feuilles..... | 1,4 | 0,7 | 0,8 |
| Tiges..... | 21,2 | 26,3 | 8,5 |
| Racines..... | 15,2 | 7,5 | 7,9 |
| Inflorescences.. | 0,3 | 0,07 | 0,7 |
| Plante totale. | 6,9 | 4,5 | 5,1 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 6,1 |
| Tiges..... | 87,2 |
| Racines..... | 5,9 |
| Inflorescences.... | 0,8 |
| Plante totale... | 100,0 |

Maximum relatif et absolu dans la tige. La feuille et les inflorescences, où les azotates se détruisent, sont au minimum.

## VII (*ter*). — *Amarantus paniculatus*.

Sur la formation des différentes parties de la plante dans cette variété, *voir* ce Recueil, 6ᵉ série, t. V, p. 444; sur la répartition des principes immédiats, p. 503, 519.

16 *juillet*.

| | |
|---|---|
| Poids de la plante sèche..... | 8gr,996 |
| » humide.... | 80,51 |

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotates. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 4,638 | 0,025 | 0,54 | 0,1 |
| Tiges..... | 3,238 | 0,113 | 3,50 | 0,3 |
| Racines..... | 1,120 | 0,033 | 3,0 | 0,4 |
| Plante totale.. | 8gr,996 | 0gr,171 | 1,9 | 0,2 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote, de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles ..... | 3,9 | 2,0 | 2,1 |
| Tiges ..... | 15,4 | 23,9 | 9,9 |
| Racines..... | 39,1 | 31,6 | 10,0 |
| Plante totale . | 11,7 | 9,4 | 6,5 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles..... | 14,5 |
| Tiges..... | 66,0 |
| Racines..... | 19,5 |
| Plante totale..... | 100,0 |

Le maximum absolu et relatif des azotates est dans la tige; quoique la concentration soit un peu plus forte dans la racine : ce détail est caractéristique. La feuille est, comme toujours, au minimum.

## VII (*quater*). — *Amarantus speciosus.*

Sur la formation des divers parties de la plante dans cette variété, *voir* le présent Recueil, 6e série, t. V, p. 445; sur la répartition des principes immédiats, p. 503, 519.

3 *octobre*.

| | |
|---|---|
| Plante sèche..... | 105gr,6 |
| » humide..... | 379gr,6 |

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotates. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles ..... | 9,56 | 0,096 | 1,0 | 0,0 |
| Tiges ..... | 20,46 | 1,672 | 8,2 | 0,5 |
| Racines ..... | 22,80 | 0,873 | 3,8 | 1,1 |
| Inflorescences.. | 52,77 | 1,254 | 2,4 | 0,9 |
| Plante totale. | 105gr,6 | 3gr,895 | 3,7 | 0,0 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote, de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles ..... | 12 | 5 | 4 |
| Tiges..... | 53 | 139 | 59 |
| Racines..... | 42 | 72 | 40 |
| Inflorescences... | 22 | 16 | 18 |
| Plante totale.. | 33 | 33 | 27 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles ..... | 2,5 |
| Tiges..... | 42,9 |
| Racines ..... | 22,4 |
| Inflorescences... | 32,2 |
| Plante totale.. | 100,0 |

Le maximum relatif et absolu des azotates existe dans la tige, quoique la concentration du jus soit double dans la racine. L'accumulation des azotates dans les inflorescences est remarquable, comme poids absolu et comme concentration du jus.

## VIII. — *Célosie panachée.*

Sur la formation des diverses parties de la plante dans cette espèce, *voir* le présent Recueil, 6e série, t. V, p. 445 ; sur la répartition des principes immédiats, p. 504, 520, 535, 549, 564. Cette espèce s'est dédoublée en deux variétés, jaune et rouge, devenues apparentes au moment de la floraison. Aux débuts (n° 3), les analyses ont porté sur des pieds pouvant appartenir aux variétés mélangées. Mais, depuis la floraison (n° 4 et suivants), les analyses ont été exécutées séparément sur chacune des deux variétés.

3. *Végétation commençante,* 29 *mai.*

Poids de la plante sèche..... 0gr,085
» humide..... 0,7635

PREMIER TABLEAU.

| | | Azotates. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles..... | 0,0382 | 0,0001 | 0,34 | 0,05 |
| Tiges..... | 0,0313 | 0,0009 | 3,0 | 0,3 |
| Racines..... | 0,0151 | 0,0004 | 2,5 | 0,3 |
| Plante totale. | 0gr,085 | 0gr0014 | 1,7 | 0,2 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal | | |
|---|---|---|---|
| | du potassium de l'azotate au potassium total. | de l'azote, de l'azotate à l'azote albuminoïde. | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. |
| Feuilles..... | 3,5 | 1,5 | 2,0 |
| Tiges..... | 23,0 | 21,0 | 12,0 |
| Racines..... | 16,0 | 19,0 | 10,0 |
| Inflorescences... | » | » | » |
| Plante totale.. | 14,0 | 10,2 | 7,8 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. |
|---|---|
| Feuilles ..... | 7 |
| Tiges..... | 64 |
| Racines..... | 29 |
| | 100,0 |

La tige renferme le maximum d'azotate, comme poids relatif et absolu ; la feuille, le minimum. La concentration est la même sensiblement dans la tige et dans la racine.

*4. Floraison aux débuts, 30 juin.*

| | | | gr |
|---|---|---|---|
| Poids de la plante, variété jaune | sèche..... | | 2,05 |
| | humide.... | | 6,56 |
| » » | rouge | sèche..... | 2,29 |
| | | humide.... | 9,01 |

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | | Azotates. Poids absolu. | | Poids relatif. | | Rapport au poids de l'eau. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. |
| | gr | gr | gr | gr | | | | |
| Feuilles ..... | 0,73 | 0,85 | 0,00035 | 0,0003 | 0,05 | 0,03 | 0,0 | 0,01 |
| Tiges..... | 0,78 | 0,83 | 0,0175 | 0,035 | 2,3 | 4,2 | 1,1 | 1,1 |
| Racines..... | 0,30 | 0,37 | 0,003 | 0,002 | 0,9 | 0,55 | 0,3 | 0,15 |
| Inflorescences. | 0,24 | 0,24 | 0,002 | 0,0006 | 0,9 | 0,26 | 0,5 | 0,1 |
| Plante totale. | 2gr,05 | 2gr,29 | 0gr,0209 | 0gr,0379 | 1,0 | 1,65 | 0,5 | 0,6 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | | Rapport centésimal de l'azote, de l'azotate à l'azote albuminoïde. | | Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. |
| Feuilles..... | 0,4 | 0,2 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 |
| Tiges..... ... | 15,0 | 21,0 | 28,0 | 4,3 | 12,0 | 16,0 |
| Racines..... | 9,0 | 6,0 | » | 8,0 | 4,7 | 2,5 |
| Inflorescences. | 0,9 | 28,0 | 0,6 | 18,0 | 0,3 | 10,5 |
| Plante totale. | 6,2 | 16,4 | 10,5 | 21,3 | 5,5 | 7,1 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. | |
|---|---|---|
| | Jaune. | Rouge. |
| Feuilles..... | 1,5 | 6,6 |
| Tiges..... | 69,0 | 83,3 |
| Racines ..... | 26,8 | 10,9 |
| Inflorescences.. | 2,7 | 5,2 |
| Plante totale. | 100,0 | 100,0 |

La prépondérance relative et absolue des azotates dans la tige est ici bien marquée; plus même dans la variété rouge que dans la jaune.

5. 3 *octobre*.

| | | gr |
|---|---|---|
| Poids de la plante, variété jaune | sèche..... | 14,24 |
| | humide... | 58,37 |
| » » rouge | sèche..... | 14,34 |
| | humide... | 55,26 |

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | | Azotates. Poids absolu. | | Poids relatif. | | Rapport au poids de l'eau. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. |
| | gr | gr | gr | gr | | | | |
| Feuilles ..... | 1,45 | 0,96 | 0,003 | 0,001 | 0,23 | 0,1 | 0,11 | 0,06 |
| Tiges ..... | 4,90 | 3,88 | 0,105 | 0,039 | 2,2 | 1,1 | 0,7 | 0,4 |
| Racines ..... | 1,03 | 0,68 | 0,004 | 0,002 | 0,4 | 0,3 | 0,15 | 0,1 |
| Inflorescences. | 6,85 | 8,82 | 0,021 | 0,026 | 0,3 | 0,3 | 0,1 | 0,1 |
| Plante totale. | 14gr,24 | 14gr,34 | 0gr,133 | 0gr,068 | 0,9 | 0,5 | 0,3 | 0,2 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | | de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde. | | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. |
| Feuilles ..... | » | » | 1,2 | 0,7 | 1,2 | 0,5 |
| Tiges ..... | 28,0 | 17,0 | 30,0 | 25,0 | 12,0 | 6,8 |
| Racines ..... | » | » | 5,6 | 4,0 | 1,8 | 1,6 |
| Inflorescences. | 3,6 | 4,5 | 2,1 | 2,3 | 1,3 | 1,3 |
| Plante totale. | » | » | 7,9 | 3,9 | 4,3 | 2,0 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. | |
|---|---|---|
| | Jaune. | Rouge. |
| | gr | gr |
| Feuilles ..... | 7,3 | 5,5 |
| Tiges..... | 70,2 | 61,5 |
| Racines..... | 12,4 | 15,9 |
| Inflorescences... | 10,1 | 17,0 |
| | 100,0 | 100,0 |

Prépondérance relative et absolue des azotates dans la tige. Les feuilles présentent le minimum et les racines sont à peine plus riches que les inflorescences. La concentration est aussi maximum dans la tige. Tout ceci s'applique aux deux variétés. Mais la rouge est moins riche en azotates. Ceux-ci d'ailleurs sont peu abondants à cette période de la végétation.

6. *Floraison*, 19 *octobre*.

| | | | gr |
|---|---|---|---|
| Poids de la plante, variété jaune | sèche.... | 11,335 |
| | humide.. | 42,81 |
| » » rouge | sèche.... | 32,775 |
| | humide.. | 125,45 |

PREMIER TABLEAU.

| | Plante sèche. | | Azotates. Poids absolu. | | Poids relatif. | | Rapport au poids de l'eau. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. |
| | gr | gr | gr | gr | | | | |
| Feuilles..... | 1,13 | 5,94 | 0,003 | 0,020 | 0,26 | 0,32 | 0,2 | 0,09 |
| Tiges..... | 4,76 | 16,45 | 0,089 | 0,300 | 1,85 | 1,83 | 0,4 | 0,5 |
| Racines..... | 0,87 | 1,86 | 0,027 | 0,019 | 1,48 | 1,05 | 0,3 | 0,25 |
| Inflorescences. | 4,57 | 8,50 | 0,009 | 0,039 | 0,20 | 0,46 | 0,2 | 0,4 |
| Plante totale. | 11gr,38 | 32gr,77 | 0gr,128 | 0gr,378 | 1,3 | 1,2 | 0,3 | 0,4 |

DEUXIÈME TABLEAU.

| | Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total. | | de l'azote, de l'azotate à l'azote albuminoïde. | | du poids de l'azotate au poids de l'extrait. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. | Jaune. | Rouge. |
| Feuilles..... | » | 5 | 1,5 | 2 | 25 | 2 |
| Tiges..... | 15 | 24 | 25 | 26 | 14 | 15 |
| Racines..... | » | 19 | 25 | 20 | 8 | 5 |
| Inflorescences. | 3 | 7 | 2 | 3 | 1 | 5 |
| Plante totale. | » | 18 | 15 | 10 | 8 | 8 |

TROISIÈME TABLEAU.

| | Répartition de 100 parties de salpêtre. | |
|---|---|---|
| | Jaune. | Rouge. |
| Feuilles..... | 3 | 5 |
| Tiges..... | 70 | 80 |
| Racines..... | 20 | 5 |
| Inflorescences... | 7 | 10 |
| Plante totale.. | 100 | 100 |

Les deux variétés de Célosie panachée n'offrent pas de différence caractéristique; mais la proportion entre l'eau et l'azotate, plus grande dans la racine que dans la tige, accuse toujours la formation du salpêtre dans cette dernière.

## IX. — *Grande Consoude* (Borraginées).

Sur la formation des diverses parties de la plante, *voir* ce Recueil, 6e série, t. V, p. 450; sur la répartition des principes immédiats, p. 506, 522, 537, 551, 556.

Voici les Tableaux relatifs aux azotates.

La dose en étant très faible, on n'a pas cru utile de la comparer avec celle du potassium ou de l'azote total de la plante.

*27 mai.*

Plante sèche..... $17^{gr},16$
» humide..... $68^{gr},6$

| | | Azotates. | | |
|---|---|---|---|---|
| | Plante sèche. | Poids absolu. | Poids relatif. | Rapport au poids de l'eau. |
| | gr | gr | | |
| Feuilles ..... | 6,40 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Tiges, pétioles | 3,25 | 0,0027 | 0,085 | 0,014 |
| Racines ..... | 7,51 | 0,0007 | 0,01 | 0,0005 |
| Plante totale. | $17^{gr},16$ | $0^{gr},0034$ | 0,02 | 0,005 |

Le maximum des azotates est toujours dans la tige, au point de vue relatif aussi bien qu'au point de vue absolu.

## X. — *Luzerne* (Légumineuses).

Sur la formation des diverses parties de la plante, *voir* ce Recueil, 6e série, t. V. p. 450; sur la répartition des principes immédiats, p. 507, 522, 537, 551, 566.

Voici les Tableaux relatifs aux azotates, dont la dose est minime.

25 *juin*.

| | Plante sèche. | Azotates. Poids absolu. | Azotates. Poids relatif. |
|---|---|---|---|
| | gr | gr | |
| Feuilles | 0,228 | » | » |
| Tiges | 0,291 | 0,0002 | 0,09 |
| Racines | 0,097 | » | » |
| Plante totale. | 0gr,616 | 0gr,0002 | 0,045 |

3 *octobre* (Regain).

| | Plante sèche. | Azotates. Poids absolu. | Azotates. Poids relatif. | Azotates. Rapport au poids de l'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | | |
| Feuilles | 0,59 | 0,00066 | 0,10 | 0,03 |
| Tiges | 0,80 | 0,00316 | 0,50 | 0,17 |
| Racines | 1,24 | » | » | » |
| Plante totale. | 2gr,63 | 0gr,038 | 0,17 | 0,08 |

La concentration relative et absolue des azotates dans la tige continue à se manifester; et cela d'autant plus nettement que la racine ne contient pas une dose appréciable d'azotates.

---

Tels sont les résultats observés relativement aux azotates, dans dix espèces végétales distinctes, examinées pen-

dant tout le cours de la végétation, pour la plupart depuis la graine jusqu'à la fructification. Les conclusions générales relatives à la formation et à la répartition des azotates dans ces plantes ont été déduites à mesure, principalement dans l'étude de la Bourrache et de l'*Amarantus caudatus* et reproduites à un grand nombre de reprises : il semble donc inutile de les répéter, nous bornant à renvoyer le lecteur aux pages suivantes :

Accroissement de l'azotate de potasse et variations successives de sa dose ; enfin rapport de son poids à celui du potassium, de l'azote et des principes solubles dans la plante totale [p. 36, 66, 69 et *passim* (Bourrache) ; p. 45, 53 (Amarantes)] ;

Influence du dépérissement de la plante ou de son développement imparfait sur les azotates (p. 37, 38, 42) ;

Influence exercée par l'élimination méthodique des inflorescences sur la plante totale (p. 41, 75) ;

Relation de la formation des azotates avec les fonctions opposées de réduction et d'oxydation, avec le développement des parties vertes (p. 41, 42, 66, 70, 80) et des fonctions de reproduction (p. 36, 42, 46, 68, 72, 79, 103), ainsi qu'avec l'intervention des énergies étrangères dans la végétation (p. 42) ;

Répartition des azotates dans les divers organes de la plante ; leur accumulation dans la tige, et concentration diverse des jus qui les renferment, toutes circonstances qui concourent à établir que la formation même du salpêtre a lieu dans le végétal [p. 69, 77, 78, 82, 83, 85, 86, 95, 106, 110, etc. (Bourrache)] ;

Analyse spéciale des radicelles confirmant cette conclusion, attendu que dans ces organes qui sont en contact direct avec les liquides du sol, les azotates sont bien plus faibles que dans la racine proprement dite et dans la tige (p. 68, 71, 74, 90), etc., etc.

# SUR LA FORMATION DU SALPÊTRE DANS LES VÉGÉTAUX;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

L'azotate de potasse existe dans les plantes, et sa présence est universelle dans le règne végétal. Nous avons établi ce résultat par de nombreuses expériences : nous avons déterminé le salpêtre au sein des plantes qui en renferment le plus, telles que la Bourrache et les Amarantacées; nous l'avons suivi dans les diverses parties de ces plantes et nous avons observé qu'il est surtout concentré dans la tige, tant comme proportion relative que comme poids absolu; puis vient la racine. Les radicelles, les fleurs, les feuilles surtout, sont les organes qui en renferment le moins : ces dernières parce que les actions chimiques réductrices développées par les parties vertes tendent à y détruire les azotates. En dosant le salpêtre pendant les différentes périodes de la végétation, nous avons reconnu qu'il se manifeste de plus en plus abondamment, à partir de la germination jusqu'à l'époque qui précède la floraison, laquelle répond à son maximum relatif. Il diminue ensuite, au moins quant à sa proportion centésimale, c'est-à-dire lorsqu'on détermine le poids de salpêtre contenu dans un poids donné de la plante sèche, $1^{kg}$ par exemple : il diminue pendant que le végétal produit ses fleurs et ses fruits, pour reparaître plus abondant lorsque la fonction de reproduction commence à épuiser ses effets. Mais alors la marcescence et la mort du végétal ne tardent pas à arrêter le développement du salpêtre. Il ne remonte pas d'ailleurs jusqu'à la proportion relative qu'il avait atteinte d'abord; mais son poids absolu est souvent beaucoup plus considérable

à la fin, à cause de l'accroissement général du poids du végétal.

Cet affaiblissement de la quantité du salpêtre pendant la période de reproduction est dû à ce que l'azote qu'il renfermait d'abord est employé à former les principes protéiques de la fleur et de la graine, concurremment avec l'azote emprunté aux matières nitrogénées du sol et à l'ammoniaque atmosphérique. La formation même de l'azotate dans la plante n'est pas nécessairement suspendue par là; mais le sel qu'elle produit est consommé à mesure, en proportion plus grande qu'il ne peut être régénéré.

Non seulement la reproduction de la plante diminue la proportion des azotates; mais une nutrition trop active et dirigée de façon à exagérer la formation des parties vertes donne lieu aux mêmes effets. Ceci s'explique par ce que la formation des feuilles et autres parties vertes est corrélative des phénomènes de réduction qui amènent l'azote des azotates à faire partie des principes protéiques. C'est ce que montrent spécialement nos expériences sur les plantes privées systématiquement d'inflorescence, plantes au sein desquelles les azotates disparaissent d'une façon presque complète.

On voit par là quelle corrélation le salpêtre présente avec les fonctions fondamentales : nutrition et développement des organes, et reproduction de la plante. Il en résulte une corrélation analogue entre la présence du salpêtre et les grands phénomènes chimiques caractéristiques de la vie végétale. En effet, les azotates augmentent avec les oxydations exothermiques qui se développent dans la tige, lieu où s'opère en grande partie l'absorption de l'oxygène de l'air; tandis qu'ils diminuent avec les réductions endothermiques accomplies dans les feuilles, sous l'influence de la fonction chlorophyllienne.

Cet antagonisme entre les actions chimiques effectuées sous l'influence de la lumière, et la formation même des

azotates est conforme à ce que l'on sait de la génération du salpêtre dans le sol et du mode de fonctionnement des ferments nitriques de MM. Müntz et Schlœsing.

Il ne nous reste plus qu'à examiner l'origine véritable du salpêtre dans les végétaux, c'est-à-dire à rechercher si l'azotate de potasse provient directement des engrais fournis au sol; ou bien du sol lui-même, en tant que générateur de salpêtre; ou bien encore de l'acide azotique apporté par l'atmosphère; ou enfin si le salpêtre est formé dans la plante elle-même. Ces questions sont difficiles à résoudre pour les plantes qui renferment seulement quelques millièmes de salpêtre, comme il arrive le plus souvent; mais on peut les aborder à l'aide des analyses exécutées sur les plantes riches en salpêtre.

Définissons d'abord la proportion totale d'azotate fournie par la culture d'un végétal, sur une étendue donnée de terre. D'après nos dosages, exécutés chacun sur des surfaces de 25 mètres carrés,

| | Salpêtre. |
|---|---|
| | kg |
| La Bourrache semée sur un hectare de terrain a fourni.. | 120 |
| L'*Amarantus bicolor* ..... | 128 |
| L'*Amarantus caudatus* ..... | 140 |
| L'*Amarantus pyramidalis* (160 pieds par are)..... | 163 |
| L'*Amarantus giganteus* (160 pieds par are)..... | 320 |

Ces proportions de salpêtre ont été établies par les dosages du bioxyde d'azote, procédé qui ne laisse aucun doute sur la nature réelle du principe dosé. L'évaporation directe des extraits aqueux, d'abord à feu nu, puis spontanément, sans précautions spéciales, permet d'en faire cristalliser au bout de quelques mois près de la moitié. Le surplus exigerait, pour être isolé, l'emploi des méthodes de dialyse.

Ceci étant reconnu, cherchons l'origine des éléments du salpêtre.

1° Le potassium contenu dans le salpêtre des plantes

vient nécessairement du sol. L'analyse le confirme d'ailleurs, car :

1$^{kg}$ de la terre prise avant la végétation renfermait : 6$^{gr}$,4 de ce métal ;

Après la végétation et au voisinage immédiat de la plante : 4$^{gr}$,7.

2° L'azote du salpêtre vient aussi du sol, en totalité ou en majeure partie ; car 1$^{kg}$ de la terre mise en expérience renfermait :

Avant : 2$^{gr}$,75 d'azote,

Et après : 1$^{gr}$,73.

La terre avait donc cédé de l'azote à la plante.

L'atmosphère peut d'ailleurs apporter aussi quelque dose d'azote sous forme d'ammoniaque, d'acide azotique, peut-être même d'azote libre, question que nous réservons pour le moment.

L'azote est susceptible d'être emprunté au sol et à l'atmosphère sous plusieurs formes : sous forme d'azotate en nature, sous forme de sels ammoniacaux, sous forme de principes azotés complexes. Nous allons discuter ces trois origines.

1° L'azote peut être introduit en nature par les engrais. Tel est le cas de la culture de la betterave. Mais MM. Corenwinder et Ladureau ont établi que cette plante renfermait parfois une dose d'azotate supérieure à celle de l'azotate de soude employé comme engrais.

Dans nos cultures de Bourrache et d'Amarante, aucune dose d'azotate n'a été ajoutée aux fumiers que nous avons répandus sur la terre et celle des azotates y était négligeable. Nous écarterons donc cette première origine, du moins dans nos expériences.

2° L'azotate peut être tiré dans le sol, opinion soutenue par beaucoup d'auteurs, sans autre fondement que cette induction, qui consiste à adopter l'opinion qui semble la plus simple et la plus apparente. L'azotate de potasse se

trouve, en effet, dans tous les sols arables. Pour en définir la répartition, le 25 septembre, après une série de jours secs, nous avons arraché un pied d'Amarante pyramidal (renfermant $6^{gr},65$ de salpêtre) et nous avons creusé autour de son point d'implantation un trou carré de $25^{cm}$ de côté, ce qui fait $625^{cq}$ de surface. Nous avons séparé les couches successivement extraites du sol et nous avons dosé les azotates dans chacune d'elles.

Voici les données de cette expérience :

| | | Poids de la terre | | |
|---|---|---|---|---|
| | Profondeur. | humide. | sèche. | Azotate. |
| | m | kg | kg | gr |
| Première couche... | 0,05 | 5,650 | 5,085 | 0,0743 |
| Deuxième couche.. | 0,10 | 8,900 | 7,912 | 0,0879 |
| Troisième couche.. | 0,175 | 17,000 | 16,262 | 0,1763 |
| | $0^{m},325$ | $31^{kg},550$ | $28^{kg},259$ | $0^{gr},3375$ |

Les racines de la plante ne vont pas au delà. Cependant nous avons continué l'analyse :

| | | Poids de la terre | | |
|---|---|---|---|---|
| | Profondeur. | humide. | sèche. | Azotate. |
| Quatrième couche. | $0^{m},175$ | $16^{kg},200$ | $14^{kg},965$ | $0^{gr},1797$ |

La quatrième couche renfermait des pierres siliceuses, pesant $12^{kg}$ et au-dessous. On les avait séparées au préalable; on y a trouvé : azotate, $0^{gr},0057$.

| | Poids de la terre | | |
|---|---|---|---|
| | humide. | sèche. | Azotate. |
| Cinquième couche d'une épaisseur mal définie, envir. $0^{m},10$. | $7^{kg},100$ | $6^{kg},737$ | $0^{gr},1560$ |
| On en a tiré des pierres pesant. | $4^{gr},2$ | » | |

On n'a pu s'enfoncer davantage, à cause de la nature du sol (argile à meulières, renfermant de la caillasse en abondance).

La proportion entre l'azotate et l'eau contenus dans le sol est la suivante :

Première couche, 565$^{gr}$ d'eau pour o$^{gr}$,074 d'azotate;

Les trois couches supérieures, 3$^{kg}$,3 d'eau pour o$^{gr}$,337 d'azotate.

On voit que la solution aqueuse d'azotate contenue dans le sol est extrêmement diluée.

Si l'on se borne aux couches traversées par les racines, la dose des azotates : soit o$^{gr}$,3375,

Est vingt fois moindre que dans le pied d'Amarante qui avait poussé au centre : soit 6$^{gr}$,65.

La répartition des azotates dans ces diverses couches diminue à peine avec la profondeur; car, pour une même épaisseur moyenne de o$^{m}$,05, on aurait, dans les quatre premières couches :

| | $^{gr}$ |
|---|---|
| Première couche | 0,074 |
| Deuxième couche | 0,044 |
| Troisième couche | 0,050 |
| Quatrième couche | 0,051 |

Cependant les couches tout à fait superficielles sont les plus riches.

En effet, 1$^{kg}$ d'une telle terre sèche, prise sous une très faible épaisseur, contenait o$^{gr}$,040 d'azotate;

Au lieu de o$^{gr}$,015 trouvé dans 1$^{kg}$ moyen de la première couche et o$^{gr}$,012 dans 1$^{kg}$ moyen de la totalité.

D'après ces chiffres, un hectare du terrain précédent, pris jusqu'à la profondeur de o$^{m}$,325, profondeur à laquelle s'enfoncent les racines, renfermait 54$^{kg}$ d'azotate de potasse; dose qui ne s'élève pas même à la moitié du salpêtre contenu dans la Bourrache développée dans ce terrain, et au sixième de celui de l'Amarante gigantesque. Le sol n'a donc pas pu fournir ces azotates, du moins par son contenu actuel.

On pourrait objecter que l'azotate des plantes a été

emprunté au sol pendant le cours de la végétation même. Mais une expérience directe a prouvé que la dose de l'azotate contenu dans la terre où ont eu lieu ces cultures n'avait pas changé sensiblement pendant leur cours. En effet, d'après l'analyse faite sur $1^{kg}$ de terre prise en un même point du sol, jusqu'à la profondeur de $0^{m},33$, un hectare contenait:

Avant culture, $81^{kg}$ d'azotate de potasse,

Et après culture, $80^{kg}$.

Ces chiffres sont concluants parce qu'ils répondent à une période de sécheresse relative (1884), où le sol n'avait pas été lavé dans sa profondeur : l'eau météorique étant trop peu abondante pour le pénétrer s'était évaporée à mesure à la surface. Dans ces conditions, le salpêtre a dû se former au sein du végétal.

Examinons maintenant l'influence de la pluie.

Les pluies continues appauvrissent le sol en salpêtre, comme on pouvait s'y attendre. En effet, $1^{kg}$ de terre renfermait le 4 juin 1885 : $0^{gr},0679$ de salpêtre (soit $0^{gr},0757$ pour la terre séchée à 110°). Or cette même terre, le 19 octobre 1885, après un mois de pluies fortes et continuelles, ne contenait plus que $0^{gr},0054$ de salpêtre (soit $0^{gr},0063$ pour la terre séchée à 110°) : ceci a été trouvé dans la première couche, épaisse de $0^{m},015$. Dans la seconde couche, de même épaisseur, on a trouvé $0^{gr},0463$ (soit $0^{gr},0054$ pour $1^{kg}$ de terre séchée à 110°).

Malgré ces conditions de déperdition du salpêtre du sol par les lavages météoriques dans la seconde période, l'analyse a montré que la dose de ce sel dans les Amarantes cultivées au même point était restée à peu près la même : ce n'était évidemment pas le sol, continuellement appauvri par la pluie, qui avait pu la fournir.

Quoi qu'il en soit, dans la première série d'expériences exposée plus haut, expériences où la pluie n'est pas intervenue, la végétation des Amarantes n'a pas appauvri le sol :

soit que l'azote n'ait pas été emprunté au sol, soit qu'il y ait été régénéré à mesure. Il est incontestable, en effet, que l'azotate de potasse tend à augmenter dans certains sols, par l'effet de la nitrification naturelle.

Nous avons aussi examiné ce point :

A cet effet on a pris $1^{kg}$ de la même terre végétale que ci-dessus, enlevée dans une région où l'on n'a fait aucune culture de plante à salpêtre ou autre quelconque, et où l'on a pris soin d'extirper à mesure toute trace de végétation spontanée. Cette terre contenait, le 4 juin 1885 : $102^{gr},4$ d'eau et $0^{gr},0679$ de salpêtre. A la fin de la saison sèche, l'eau était réduite à $34^{gr},8$, et le salpêtre porté à $0^{gr},1683$, c'est-à-dire qu'il avait plus que doublé.

Ce salpêtre s'était formé, en majeure partie du moins, sur place et dans la terre elle-même. C'est ce qui résulte d'une expérience spéciale que voici.

En effet, $1^{kg}$ de la même terre (supposée dans le calcul séchée à 110°) a été pris le 4 juin et abandonné dans un pot, à la lumière diffuse, dans une chambre du laboratoire. On l'arrosait de temps en temps avec de l'eau distillée. Or cette terre contenait à la fin de la saison sèche $0^{gr},134$ de salpêtre : accroissement un peu moindre que le précédent, mais du même ordre de grandeur.

Ces chiffres ont été observés sur de la terre en couche mince, ameublie et traversée aisément par l'air et, par conséquent, placée dans des conditions éminemment favorables à la nitrification spontanée. On ne saurait assurément les appliquer à des couches profondes, telles que celles sur lesquelles ont porté les analyses de la page 120. Cependant, même en les étendant par une hypothèse excessive au terrain tout entier, on voit qu'un hectare de terrain, renfermant au début de nos expériences $54^{kg}$, comme plus haut, de salpêtre, en aurait pu contenir tout au plus $133^{kg}$ à la fin ; chiffre évidemment trop fort, d'après ce qui vient d'être dit.

Or nous avons établi que la richesse du sol en salpêtre est en fait demeurée la même. Admettons que la différence, soit $79^{kg}$ au maximum, ait passé dans les plantes à salpêtre, cette différence serait loin de représenter les $320^{kg}$ trouvés dans l'*Amarantus giganteus;* les $163^{kg}$ trouvés dans l'*Amarantus pyramidalis;* elle ne fournirait même pas les $120^{kg}$ de la Bourrache. L'excédent a nécessairement été formé dans le végétal lui-même.

Nous verrons d'ailleurs tout à l'heure que la sève des plantes riches en salpêtre, loin de pouvoir emprunter du salpêtre aux liquides du sol beaucoup plus pauvres qu'eux, tendrait plutôt à leur en céder, en vertu des lois physiques de la diffusion des liquides.

Examinons auparavant les apports de l'atmosphère en acide azotique. D'après les analyses de l'Observatoire de Montsouris, exécutées dans un lieu assez voisin du nôtre, l'azote nitrique fourni pendant la saison de 1883, à laquelle se rapportent les expériences précédentes, s'élevait à $610^{gr}$ par hectare : ce qui équivaut à $4^{kg},40$ d'azotate de potasse; or cette dose surpasse à peine le vingtième de celle contenue dans le sol que nous avons analysé et le trentième de celle que nous avons trouvée dans la Bourrache. On voit combien est faible l'influence relative de cet ordre d'apports atmosphériques.

Il résulte de ces faits que l'azotate de potasse contenu dans la Bourrache et dans les Amarantes ne préexistait ni dans les engrais, ni dans le sol, ni dans l'atmosphère. Nous sommes loin de prétendre qu'aucune portion de ce sel ne soit tirée du sol, empruntée par exemple à l'azotate préexistant, ou régénéré dans celui-ci par la nitrification : mais nous avons montré que toutes ces influences réunies n'atteignaient en fait, et dans les conditions mêmes de nos essais, qu'une fraction assez faible de l'azotate de potasse formé dans le végétal.

On doit encore observer à cet égard que l'eau qui im-

prègne le sol ne contient guère qu'un dix-millième de son poids de salpêtre, d'après les analyses ci-dessus ; tandis que dans nos plantes riches en salpêtre, la proportion de ce sel s'élève à plusieurs millièmes. Elle peut même atteindre jusqu'à un centième et un centième et demi ; c'est-à-dire qu'elle est cent cinquante fois aussi considérable dans les liquides de la tige que dans les liquides du sol. Les phénomènes de dialyse, tels qu'ils sont connus, ne sauraient expliquer une telle différence : le passage d'un sel d'une solution aqueuse concentrée se diffusant dans l'eau pure, ayant en général pour effet de former deux liqueurs nouvelles, qui sont *toutes deux d'un titre inférieur à la première*. Tout au plus pourrait-on concevoir un léger renversement entre la richesse des jus, dans des conditions exceptionnelles. Or la richesse de la sève en azotate, dans les plantes riches, surpasse extrêmement celle des liquides du sol dans la tige et même dans la racine, organes où aucune évaporation sensible n'a encore eu lieu. Elle ne saurait dès lors s'expliquer par un emprunt direct fait au sol ; mais elle résulte nécessairement d'une formation sur place, accomplie dans le sein du végétal.

Observons encore que la proportion de l'azotate de potasse, tant absolue que relative, va croissant des radicelles à la racine, puis à la tige : ce qui s'accorde avec cette opinion que la tige est le siège principal de sa formation. La racine proprement dite y concourt probablement aussi, en raison de l'analogie de sa structure et de ses fonctions (tige souterraine), quoique en moindre proportion : c'est ce que montrent à la fois et la dose moindre de l'azotate dans la racine, et surtout dans les radicelles, et la concentration plus grande de ce sel dans les liquides de la tige. Sa proportion comparée à celle de l'eau atteint en effet, pendant une certaine période et dans certaines plantes (p. 78, *Am. caudatus ;* p. 87, 88, 90, *Am. giganteus ;* p. 95, 97, *Am. melancolicus ;* p. 98, 99, *Am. pyra-*

*midalis;* p. 109, 111, 112, *Célosie panachée*) une dose presque double dans la tige de ce qu'elle est dans la racine, et cela malgré la faiblesse incontestable des changements de concentration que l'évaporation a pu produire dans cet intervalle.

Ainsi nous sommes conduits à admettre que le salpêtre est formé par le végétal, au moins dans les plantes riches; les faits observés ne semblent pas susceptibles d'une autre interprétation. La présence universelle du salpêtre dans les végétaux résulte probablement de l'exercice plus ou moins actif de la même fonction. Nous pensons qu'elle est due au jeu de certaines cellules, agissant dans l'intérieur de la plante, à la façon du ferment nitrique qui produit le salpêtre dans le sol, d'après MM. Schlœsing et Müntz.

Nous avons entrepris quelques expériences à cet égard : $1^{kg}$ de terre végétale, épuisée par l'eau froide, de façon à enlever les azotates qu'elle renfermait, a été chauffé à 100°, dans un ballon de $3^{lit}$, au sein d'un grand bain-marie bouillant, de façon à stériliser. On a complété l'action au moyen d'un courant de vapeur d'eau lancé dans l'intérieur même du ballon et prolongé pendant cinq minutes; puis on a fait passer pendant une heure un courant d'air sec, lavé dans l'acide sulfurique et dans la potasse, puis séché et filtré finalement dans un tube à ponce sulfurique, ce qui le débarrasse complètement de toute poussière ou germe organisé. Cela fait, on a ajouté aux deux tubes qui traversent le bouchon du ballon des boules garnies de tampons de coton glycériné, lesquels sortaient d'une étuve chauffée à 130°, et ne laissaient rentrer que de l'air rigoureusement filtré, pendant le refroidissement du ballon; refroidissement rendu à dessein extrêmement lent.

Un ballon de ce genre a été abandonné pendant six se-

maines à lui-même, à la lumière diffuse : il a fourni seulement $0^{gr},001$ de salpêtre, dû sans doute à un épuisement incomplet.

Un autre ballon, préparé de même et contenant seulement $300^{gr}$ de terre épuisée et stérilisée le 30 juillet 1885, par le même procédé, a été ouvert un moment après refroidissement; et l'on y a introduit un fragment pesé de tige d'Amarante, contenant $0^{gr},0018$ de salpêtre. Le 17 octobre, on a retrouvé $0^{gr},0085$ de salpêtre.

Il s'était donc formé, sous l'influence de la tige d'Amarante, une dose notable de salpêtre : $0^{gr},0067$, dans ce sol stérilisé à l'avance.

Comme terme de comparaison : $300^{gr}$ de la même terre, non épuisée et renfermant $0^{gr},04915$ de salpêtre, le 30 juillet, ont été abandonnés dans un ballon pareil, mais qui n'avait pas été chauffé : il était dans des conditions telles que l'air pouvait circuler aisément. On a retrouvé, le 17 octobre, $0^{gr},0582$ de salpêtre : il s'en était donc formé $0^{gr},009$.

On voit par ces chiffres que le ferment de la tige d'Amarante a produit, dans le même temps et les mêmes conditions, à peu près la même dose de salpêtre que le ferment originel de la terre.

Ces expériences doivent être exécutées en laissant un volume d'air considérable, au moins $1^{lit}$ d'air pour $100^{gr}$ de terre. Autrement les matières réductrices de la terre absorbent tout l'oxygène libre et elles réduisent même une partie de celui du salpêtre.

Ainsi les cellules de la tige d'Amarante peuvent jouer le rôle de ferment nitrique.

Un tel rapprochement existe souvent dans l'histoire des fermentations. Par exemple, la fermentation alcoolique, développée en général sous l'influence de la levure, peut aussi avoir lieu, quoique d'une façon moins régulière, sans son

concours, comme l'a prouvé M. Berthelot (¹); sans doute sous l'influence de certains autres mycodermes. Elle a lieu également ainsi dans les cellules vivantes des fruits, d'après MM. Lechartier et Bellamy. Les expériences inédites et demeurées malheureusement incomplètes de Claude Bernard avaient pour point de départ l'étude de ce même mode d'action.

Ajoutons que la formation des azotates dans les plantes semble résulter de l'exercice spécial d'une fonction plus générale des cellules, la fonction qui donne lieu aux oxydations, c'est-à-dire la fonction même qui produit l'acide carbonique, les carbonates, les acides oxalique, tartrique, malique, citrique et autres acides suroxygénés. Cette étude fait donc partie d'un sujet plus étendu, relatif à la formation des acides végétaux, sujet abordé par l'un de nous, il y a vingt ans, et que nous nous proposons de reprendre et de développer.

## SUR LA MESURE DES CHALEURS DE COMBUSTION DES ÉTHERS DE QUELQUES ACIDES ORGANIQUES COMME MOYEN DE DÉTERMINER LA CHALEUR DE FORMATION DE CES ACIDES.

PAR M. W. LOUGUININE.

Dans l'un de ses premiers Mémoires sur les relations qui existent entre les propriétés physiques des composés et celles de leurs composants (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLVIII, p. 341; 1856), M. Berthelot avait indiqué, d'après les données expérimentales acquises à cette époque, que la chaleur de combustion d'un éther est fort voisine de la somme de celles de l'acide et de l'alcool qui

(¹) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 625; 1860.

entrent dans sa composition, et même un peu plus considérable (même Recueil, 4e série, t. VI, p. 417; 1865). Précisant davantage cette relation, d'après une série d'expériences propres (même Recueil, 5e série, t. IX, p. 328; 1876), il est arrivé à cette conclusion que la chaleur de combustion de l'éther était sensiblement égale à la somme des chaleurs de combustion de l'acide et de l'alcool entrant dans la formation de l'éther, accrue de 2000cal, pour chacune des molécules de l'alcool générateur, relation qui figure, depuis huit ans, dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* (1).

Il est évident qu'une relation de ce genre, une fois établie, présente des avantages importants pour la Thermochimie.

Il n'est pas rare notamment que les acides dont il est nécessaire de connaître la chaleur de combustion et de formation soient, ou presque impossibles à obtenir à l'état de pureté, ou bien très difficiles à comburer dans le calorimètre, du moins d'après la méthode usuelle; tandis que les éthers de ces acides sont souvent des liquides ayant un point d'ébullition fixe dont la préparation et la purification se font sans difficulté et dont la chaleur de combustion est facilement déterminée avec précision.

Ce sont ces considérations qui m'ont amené à déterminer la chaleur de combustion d'une série d'éthers pour en déduire les chaleurs de combustion des acides entrant dans la formation de ces éthers.

J'ai commencé par faire quelques recherches pour trouver une vérification de la relation proposée par M. Berthelot; j'ai déterminé la chaleur de combustion de quelques éthers, provenant d'acides dont j'avais étudié moi-même la chaleur de combustion. C'est dans le même but que j'ai étudié l'éther allylique de l'acide acétique; car,

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 407 et 408; 1879.

dans ce cas, j'avais déterminé la chaleur de combustion de l'alcool allylique.

Je dois dire que toutes les substances citées dans ce Mémoire ont été, ou bien préparées ou au moins purifiées, dans mon laboratoire, dans tous les cas analysées. Je n'ai opéré que quand l'analyse me donnait des nombres différant des nombres théoriques au plus de 0,2 pour 100.

La méthode d'expérimentation dont je me suis servi, ainsi que la manière de calculer les résultats de mes expériences, a été décrite dans ces *Annales*. Je crois donc inutile de revenir sur ces détails.

I.

*Chaleur de combustion du butyrate d'éthyle normal.*

Cette substance a été étudiée sur deux échantillons ayant le même point d'ébullition, mais préparés à différentes époques.

*a. — Première série.*

Il a été dégagé, dans la combustion de $1^{gr}$ de cette substance :

| | cal |
|---|---|
| | 7359,6 |
| | 7297,2 |
| Moyenne... | 7328,4 |

*b. — Deuxième série*

| | cal |
|---|---|
| | 7338,4 |
| | 7358,9 |
| | 7347,8 |
| Moyenne... | 7348,4 |

Moyenne des deux séries.. $7348^{cal},4$;

Et pour $1^{mol}$ en grammes suivant l'équation

$C^4H^7O^2(C^2H^5)$ liquide $+ 16\,O$ gaz
$= 6CO^2$ gaz $+ 6H^2O$ liquide..... $851254^{cal},4$

La chaleur de combustion de $C^2H^6O = 324\,500^{cal}$. On trouve, d'après la règle citée plus haut, pour la chaleur de combustion de l'acide butyrique normal : $524\,754^{cal}$,

Nombre fort supérieur à celui donné par Favre et Silbermann ($496\,940^{cal}$).

II.

*Chaleur de combustion de l'ether éthylique de l'acide isobutyrique.*

Chaleur dégagée dans la combustion de 1$^{gr}$ de substance :

| | cal |
|---|---|
| | 7284,9 |
| | 7325,0 |
| | 7262,1 |
| Moyenne... | 7290,7 |

Et pour 1$^{mol}$ en grammes, suivant l'équation citée plus haut : $845\,721^{cal},2$,

Nombre différant de celui que j'ai trouvé pour l'éther butyrique normal de moins de 0,67 pour 100, différence tombant dans la limite d'erreurs de ce genre d'expériences et confirmant une fois de plus la loi générale que les chaleurs de combustion des substances isomériques ayant une même fonction chimique sont à peu près identiques.

J'ai publié jadis, dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* des expériences sur la chaleur de combustion de l'acide isobutyrique; j'ai trouvé que, dans la combustion d'une molécule en grammes de cette substance (équation usuelle), il s'était dégagé $517\,796^{cal}$.

Si l'on calcule cette chaleur de combustion en partant de l'éther isobutyrique, d'après la règle citée plus haut, on trouve $519\,221^{cal}$, nombre différant de celui donné par l'expérience direct de 0,4 pour 100.

Cette étude confirme donc pleinement la règle indiquée par M. Berthelot; elle montre en outre que le nombre

donné par Favre et Silbermann pour la chaleur de combustion de l'acide butyrique normal, qui diffère certainement fort peu de celle de l'acide isobutyrique citée plus haut, est notablement trop faible.

III.

*Chaleur de combustion de l'acétate d'allyle :*

$[C^2H^3O^2(C^3H^5)]$

Il a été dégagé dans la combustion de $1^{gr}$ de cette substance

| | cal |
|---|---|
| | 6606,23 |
| | 6533,17 |
| | 6533,64 |
| | 6560,09 |
| Moyenne... | 6558,28 |

Et, pour $1^{mol}$ en grammes calculée suivant l'équation

$C^5H^8O^2$ liquide $+ 12O$ gaz
$= 5CO^2$ gaz $+ 4H^2O$ liquide ..... $655828^{cal}$

J'ai déterminé la chaleur de combustion de l'alcool allylique et trouvé que $1^{mol}$ en grammes de cet alcool dégage, dans sa combustion, suivant l'équation usuelle : $442\,650^{cal}$.

En appliquant dans ce cas la règle déjà citée, on trouve, pour la chaleur de combustion de $1^{mol}$ en grammes de $C^2H^4O^2$ (équation usuelle), $212178^{cal}$ : nombre très voisin de celui donné par Favre et Silbermann ($210300^{cal}$). C'est la première fois du reste que je trouve une concordance entre les chaleurs de combustion d'acides gras déterminées par ces observateurs et par moi.

Ces quelques recherches préalables ont été faites, comme je l'ai déjà dit, pour trouver une confirmation à ce qui avait été énoncé par M. Berthelot en se basant sur des données expérimentales déjà anciennes.

Je passe aux expériences ayant pour but de déterminer

la chaleur de combustion d'acides dont l'un, l'hydrate d'acide carbonique ou acide normal $CH^2O^3$, n'a jamais pu être isolé; un autre (l'acide lactique) est très difficilement obtenu à l'état de pureté et quelques autres sont très difficiles à comburer dans le calorimètre, au moins par la méthode ordinaire.

IV.

*Chaleur de combustion de l'éther diéthylcarbonique :*

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5O \\ C^2H^5O \end{matrix}\right\} CO.$$

Cette substance m'a été fournie, ainsi que l'éther diméthylcarbonique, par la maison Kahlbaum de Berlin; je n'ai eu qu'à la purifier par quelques distillations fractionnées et à l'analyser. Sa combustion ne présente aucune difficulté. Il a été dégagé, dans la combustion de 1$^{gr}$ de cette substance,

| | cal |
|---|---|
| | 5462,3 |
| | 5428,3 |
| | 5433,9 |
| | 5446,5 |
| Moyenne... | 5442,8 |

Et, pour 1$^{mol}$ en grammes suivant l'équation

$C^5H^{10}O^3$ liquide + 12 O gaz
= 5 $CO^2$ gaz + 5 $H^2O$ liquide..... 642250$^{cal}$.

En admettant que la relation citée plus haut entre la chaleur de combustion de l'éther et de l'acide puisse être appliquée dans ce cas, on aurait, pour la chaleur de combustion de l'acide hypothétique, $CO^3H^2$,

$CO^3H^2$ 642250 — 2 (324500) 4000 = 642250 — 653000 = — 10750$^{cal}$,

quantité négative : ce qui impliquerait que la formation de cet acide du type normal, au moyen de l'eau et de

l'anhydride carbonique, donnerait lieu à une absorption de chaleur (¹).

V.

*Chaleur de combustion de l'éther méthylcarbonique :*

$$\left.\begin{matrix} CH^3O \\ CH^3O \end{matrix}\right\} CO.$$

Chaleur dégagée dans la combustion de 1$^{gr}$ de cette substance :

| | Cal |
|---|---|
| | 3784,97 |
| | 3785,80 |
| | 3753,70 |
| | 3772,90 |
| Moyenne... | 3774,34 |

Et pour 1$^{mol}$ en grammes suivant l'équation

$$C^3H^6O^3 \text{ liquide} + 6O \text{ gaz} = 3CO^2 \text{ gaz} + 3H^2O \text{ liquide} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 339691^{cal}$$

Ce qui donnerait, pour la chaleur de combustion de l'acide $CO\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$,

$$339691 - 340000 - 4000 = -4309^{cal}.$$

Ici, également, la chaleur de combustion qu'il faut attribuer à l'acide $CO\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$ serait négative, et, par conséquent, il y aurait absorption de chaleur dans l'union de l'eau et de l'anhydride carbonique pour constituer l'acide normal; je suis déjà arrivé à la même conclusion pour l'éther éthylique. La différence entre ce dernier nombre et celui tiré de l'éther éthylique provient, probablement, de quelques inexactitudes dans la détermination de la chaleur de combustion de l'alcool méthylique; s'il y a erreur dans

(¹) M. Berthelot était arrivé à la même conclusion par une tout autre voie (*Annales de Chimie et de Physique*, 4$^e$ série, p. 505, t. XXX; 1873).

ce cas, elle est doublée dans le calcul se rapportant à l'acide. Néanmoins, les deux éthers donnent, pour la chaleur de combustion de l'acide $CO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, le même genre d'indication; dans les deux cas, elle est trouvée négative.

La différence entre la chaleur de combustion de ces deux éthers est de $302\,559^{cal}$, ce qui donne, pour ces homologues, une augmentation de $151\,280^{cal}$ pour chaque $CH^2$, c'est-à-dire à peu près le même nombre que l'on retrouve dans les autres séries homologues.

Les formules de ces deux éthers de l'acide carbonique, symétriques avec celles de l'acétone ordinaire pour l'un, et du diéthylkétone pour l'autre, n'en diffèrent que par l'adjonction de deux atomes de O, qui s'ajoutent dans les éthers aux radicaux alcooliques. Nous avons, en effet,

$$\begin{matrix}CH^3O\\CH^3O\end{matrix}\!\!>\!CO\ \text{éther},\qquad \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CO\ \text{acétone};$$

$$\begin{matrix}C^2H^5O\\C^2H^5O\end{matrix}\!\!>\!CO\ \text{éther},\qquad \begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!CO\ \text{diéthylkétone}.$$

Il était intéressant de voir quelle diminution dans la chaleur de combustion est produite par cette adjonction de 2O.

En comparant, sous ce rapport, l'acétone ($424\,000^{cal}$) à l'éther méthylique de l'acide carbonique ($339\,691^{cal}$), nous voyons qu'il y a une diminution de $84\,310^{cal}$ pour 2O ajoutés et de $42\,155^{cal}$ pour chaque atome de O. On trouve de même que l'adjonction de 2O au radical $C^2H^5$, dans le cas de l'éther éthylique, amène une diminution dans la chaleur de combustion ($736\,934^{cal}$ pour la diéthylkétone, $642\,250^{cal}$ pour éther) égale à $94\,684^{cal}$ pour 2O, et pour 1O ajouté à $47\,342^{cal}$, nombre légèrement supérieur à celui trouvé précédemment. Néanmoins, comme ces chiffres sont le résultat de comparaisons entre des nombres très

considérables, la différence entre eux ne dépasse pas de beaucoup la limite d'erreurs de ce genre de recherches.

VI.

*Chaleur de combustion du lactate d'éthyle :*

$CH^2\text{-}CH\,OH\,CO^2(C^2H^5)$.

Cet éther a été préparé et analysé dans mon laboratoire. Il distillait entre 152°,2-153°,3 à l'état de liquide absolument incolore.

Il a été dégagé, dans la combustion de 1$^{gr}$ de cette substance,

| | Cal |
|---|---|
| | 5566,5 |
| | 5571,4 |
| | 5540,2 |
| Moyenne... | 5559,4 |

Et pour 1$^{mol}$ en grammes suivant l'équation

$C^5H^{10}O^3$ liquide $+ 12\,O$ gaz
$= 5\,CO^2$ gaz $+ 5\,H^2O$ liquide..... 656009$^{cal}$

La chaleur de combustion de $C^2H^6O = 324500^{cal}$, ce qui donne, pour la chaleur de combustion de l'acide lactique,

$$656009 - 324500 - 2000 = 329509^{cal}.$$

Comme on le sait, l'acide lactique est presque impossible à obtenir à l'état de pureté. Il contient toujours un peu d'eau; si on le chauffe pour la chasser, il se transforme par une véritable éthérification en acide dilactique.

Ce n'est donc que par l'étude de l'éther qu'il a été possible de déterminer sa chaleur de combustion et de formation.

L'acide lactique est de l'acide oxypropionique, c'est-à-dire de l'acide propionique, dans lequel 1H est remplacé par OH. Il était intéressant de voir quelle diminution dans

la chaleur de combustion a été le résultat de cette substitution. J'ai déterminé la chaleur de combustion de l'acide propionique normal et trouvé pour $1^{mol}$ en grammes de cet acide (suivant l'équation usuelle) un dégagement de $366\,877^{cal}$. En comparant ce nombre à celui obtenu pour l'acide lactique, on voit que la substitution de OH à H a amené une diminution de $366877 - 329509 = 37368^{cal}$ dans la chaleur de combustion.

Il était intéressant de comparer cet effet produit par la substitution de OH à H à celui qui a lieu dans la même série, quand on passe de l'alcool propionique au glycol et du glycol à la glycérine. Des expériences publiées précédemment m'ont permis de faire cette comparaison.

J'ai trouvé qu'en passant de l'alcool propionique normal au glycol propionique normal (substitution de OH à H dans l'alcool) il se produisait une diminution dans la chaleur de combustion égale à $49142^{cal}$. Pour le glycol isopropionique, cette diminution est égale à $42\,014^{cal}$.

La substitution dans le glycol propionique normal de OH à H, ce qui correspond à sa transformation en glycérine, produit une diminution dans la chaleur de combustion moindre que celle qui correspond à la substitution de OH à H dans l'alcool. Elle est, dans ce cas, de $38\,716^{cal}$.

On peut conclure de ces considérations tirées d'expériences que la substitution de OH à H dans un alcool ou un acide amène toujours une diminution dans la chaleur de combustion; mais que cette diminution n'a pas la même valeur dans les divers cas et devient de plus en plus faible, à mesure que le nombre de OH déjà substitué dans la molécule augmente. La chaleur de formation de l'acide lactique doit être égale à la somme des chaleurs de combustion des éléments

| | cal |
|---|---|
| 3C..... | 290880 |
| 6H..... | 205080 |
| | 495960 |

diminuée de 329 509$^{cal}$. La chaleur de formation de l'acide lactique serait, par conséquent, de 166 451$^{cal}$.

## VII.

*Chaleur de combustion du citrate d'éthyle :* $C^6H^5O^7(C^2H^5)^3$.

Cet éther a été préparé dans mon laboratoire d'après la méthode usuelle. L'acide citrique a été dissous dans de l'alcool et l'on a fait agir HCl gazeux sur cette dissolution. L'alcool a été chassé par distillation et enfin le résidu a été distillé dans le vide à la pression de 15$^{mm}$. Cette opération est assez délicate à exécuter et nécessite quelques précautions à prendre; les soubresauts du liquide sont fréquents et l'on ne réussit qu'en chauffant le ballon dans lequel se fait la distillation avec beaucoup de précautions. Il faut chauffer les parois du ballon d'une manière régulière, par un mouvement rotatoire du brûleur à gaz. La substance a distillé en majeure partie entre 182° et 184° (15$^{mm}$ de pression), elle était un peu épaisse, mais absolument limpide.

L'analyse a prouvé qu'elle était très pure; néanmoins, conservée en tube scellé dans une armoire qui ne s'ouvrait que rarement, c'est-à-dire dans l'obscurité presque absolue, elle a fini par prendre au bout de six mois une teinte jaunâtre. J'ai naturellement opéré sur la matière fraîchement préparée et analysée, tout à fait incolore.

Il a été dégagé, dans la combustion de 1$^{gr}$ de cette substance,

| | cal |
|---|---|
| | 5314,2 |
| | 5297,2 |
| | 5294,1 |
| | 5286,7 |
| Moyenne... | 5298,1 |

Pour plus de garanties, j'ai redistillé l'éther citrique

dans le vide (également à 15$^{mm}$ de pression) : la moyenne partie du produit a passé entre 183°-184°. Cette portion a été également analysée et trouvée très pure.

La combustion de 1$^{gr}$ de cette substance a donné

| | cal |
|---|---|
| | 5299,3 |
| | 5281,4 |
| | 5273,4 |
| | 5261,6 |
| Moyenne ... | 5278,9 |

La moyenne entre ces deux séries, qui ont donné des résultats très rapprochés, est 5288$^{cal}$,5 et pour 1$^{mol}$ en grammes, calculée suivant l'équation

$$C^6H^5O^7(C^2H^5)^3 \text{ liq.} + 27\,O \text{ gaz} = 12\,CO^2 \text{ gaz.} + 10\,H^2O \text{ liq} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1459626^{cal}$$

La chaleur de combustion de 3 $C^2H^6O$ est de 973500$^{cal}$. On aurait donc, pour la chaleur de combustion de l'acide citrique 1459626 — 973500 — 6000 = 480126$^{cal}$. J'ai mis beaucoup de soins dans l'étude de cet éther, car je voulais comparer mes résultats, obtenus, il est vrai, par une voie indirecte, avec ceux qui ont été donnés pour la chaleur de combustion de l'acide citrique, mesuré directement à l'aide d'une méthode spéciale, c'est-à-dire en brûlant le composé au moyen du chlorate de potasse, par MM. Rechemberg et Stohmann.

Le premier a trouvé que cette chaleur est égale à 486000$^{cal}$ (*Annuaire du Bureau des Longitudes*, 1885). M. Stohmann (*Journal für praktische Chemie*, N. F., Band 31, 1885) donne, pour le même acide, 460224$^{cal}$.

Comme on le voit, le résultat auquel m'a amené l'étude de l'éther de l'acide citrique se rapproche plus de celui obtenu par M. Rechemberg que de celui de M. Stohmann. La chaleur de formation de l'acide citrique serait la différence

entre les sommes de

| | cal |
|---|---|
| Chaleur de combustion des éléments..... | 855200 |
| » de l'acide..... | 480126 |
| | 275074 |

VIII.

*Chaleur de combustion de l'éther diéthylique de l'acide oxalique* $\left\{\begin{matrix}COO(C^2H^5)\\COO(C^2H^5)\end{matrix}\right.$.

Quelques-uns des nombres que je donne dans la partie de ce Mémoire qui se rapporte aux acides oxalique, malonique, succinique diffèrent de ceux que j'ai cités dans un Mémoire précédent, publié dans les *Comptes rendus*, t. XXIX, n° 25. La raison de ces différences est que le caractère même des deux publications est tout à fait différent.

Dans mon premier Mémoire je regardais comme suffisamment exacte la relation entre les chaleurs de combustion d'un éther et celle de son acide, d'après laquelle la première serait égale à la somme des chaleurs de combustion de l'acide, plus celle du nombre de molécules d'alcool qui entrent dans la formation de l'éther; je ne tenais pas compte des 2000$^{cal}$ à ajouter pour chaque molécule d'alcool, pour que cette relation fût vraiment exacte. Je tenais à vérifier la relation plus simple et je prenais dans ce but les nombres déjà connus pour les chaleurs de combustion des acides.

Dans le Mémoire actuel, au contraire, ce sont justement ces chaleurs de combustion des acides que je tiens à déterminer, et cela d'après la relation indiquée par M. Berthelot et que j'ai vérifiée dans le cas de l'éther éthylique de l'acide isobutyrique et de divers autres.

De plus, dans mon premier Mémoire, j'avais pris pour la chaleur de combustion de $C^2H^6O$ le nombre donné par Favre et Silbermann, 330450$^{cal}$, au lieu de 324500$^{cal}$ indiqué par M. Berthelot.

L'éther diéthylique de l'acide oxalique que j'ai étudié a été obtenu de la maison Kahlbaum, puis purifié et analysé par moi.

Il a été dégagé dans la combustion de $1^{gr}$ de cette substance

| | cal |
|---|---|
| | 4908,49 |
| | 4894,96 |
| | 4913,05 |
| Moyenne... | 4905,50 |

Et pour $1^{mol}$ en grammes suivant l'équation

$$C^6H^{16}O^4 \text{ liq.} + 13o \text{ gaz} = 6\,CO^2 \text{ gaz} + 9\,H^2O \text{ liq.}..... \quad 716203^{cal}.$$

La chaleur de combustion de $2C^2H^3O = 649000^{cal}$. M. Berthelot a montré par des expériences directes (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 340) que la formation de cet éther au moyen de l'acide oxalique et de l'alcool purs absorbe $-3^{cal},79$. On en déduit pour la chaleur de combustion de l'acide oxalique

$$716203 - 649000 - 3790 = +63413^{Cal}.$$

Ce nombre est fort voisin de celui qui a été obtenu par M. Berthelot $+60^{cal},2$ (même *Recueil*, 5e série, t. V; p. 305).

M. Rechemberg a trouvé pour cette chaleur de combustion, au moyen du chlorate de potasse, $+60000^{cal}$ (*Annuaire*, 1885), et M. Stohmann $+51390^{cal}$ (*Journal für praktische Chemie*, N. F., Band 31, 1885). Ici encore le nombre auquel je suis arrivé concorde plus avec ceux de M. Berthelot et de M. Rechemberg (quoiqu'il en diffère légèrement) qu'avec celui de M. Stohmann.

La chaleur de formation de l'acide oxalique serait égale à la chaleur de combustion des éléments

| | cal |
|---|---|
| 2C..... | 193920 |
| $+2H$..... | 68360 |
| | $262280 - 63203 = 199077^{cal}$, |

IX.

*Chaleur de combustion du malonate d'éthyle* $\begin{cases} COO(C^2H^5) \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COO(C^2H^5) \end{cases}$.

Également obtenu de chez Kahlbaum, purifié et analysé dans mon laboratoire.

Il a été dégagé dans la combustion de 1$^{gr}$ de cette substance

| | cal |
|---|---|
| | 5374,22 |
| | 5387,71 |
| | 5356,06 |
| | 5397,79 |
| Moyenne... | 5378,95 |

Et pour une molécule en grammes calculée suivant l'équation

$C^7H^{12}O^4$ liquide + 16 O gaz
= $7CO^2$ gaz + $6H^2O$ liquide..... 860632$^{cal}$.

La chaleur de combustion de $2C^2H^6O$ = 649000$^{cal}$ et celle de l'acide malonique serait

860632 — 649000 — 4000 = 207632$^{cal}$.

M. Rechemberg a trouvé pour cette chaleur 207000$^{cal}$, nombre identique à celui que j'ai obtenu d'une manière indirecte.

Suivant M. Stohmann, cette chaleur serait égale à 203840$^{cal}$, différant un peu plus du nombre que j'ai obtenu.

La chaleur de formation de l'acide malonique, calculée d'après la méthode usuelle, serait égale à la chaleur de combustion des éléments de

| | cal |
|---|---|
| 3C..... | 290880 |
| 4H..... | 136720 |
| | 427600 |
| Chaleur de combustion de l'acide.... | 207632 |
| Chaleur de formation de l'acide ..... | 219968 |

X.

*Chaleur de combustion de l'éther diéthylique de l'acide succinique :* $\left\{\begin{array}{l}CH^2\,CO\,O\,(C^2H^5)\\ |\\ CH^2\,CO\,O\,(C^2H^5).\end{array}\right.$

Cet éther a été préparé et analysé dans mon laboratoire.

Chaleur dégagée dans la combustion de 1$^{gr}$ de cette substance

| | cal |
|---|---|
| | 5806,01 |
| | 5787,74 |
| | 5808,39 |
| | 5762,90 |
| Moyenne... | 5791,26 |

Chaleur dégagée dans la combustion de 1$^{mol}$ en grammes calculée d'après l'équation

$C^8H^{14}O^4$ liquide + 19O gaz
$= 8\,CO^2$ gaz $+ 7\,H^2O$ liquide..... 1007679$^{cal}$

On déduit de ce nombre la chaleur de combustion de l'acide succinique

$$\begin{array}{l}CH^2\,CO\,OH\\ |\\ CH^2\,CO\,OH;\end{array}$$

en en soustrayant 2 324 500 + 4000$^{cal}$, elle est égale à

$$1007679 - 653000 = 354679^{cal}$$

M. Rechemberg donne pour l'acide succinique un nombre presque identique 354 000$^{cal}$ (*Annuaire*, 1885).

M. Stohmann a trouvé pour la chaleur de combustion de l'acide succinique (*Journal für praktische Chem.*, N. F., Band 30) également un nombre fort rapproché : 356 242$^{cal}$.

La chaleur de formation de l'acide succinique serait

égale à la chaleur de combustion des éléments $4C + 6H$, celle de l'acide lui-même

$$\begin{array}{r} 387840 \\ +\ 205080 \\ \hline 592920 \end{array} - 354679 = 238241^{cal}.$$

Les éthers diéthyliques des acides succinique, malonique et oxalique sont homologues entre eux.

Nous avons trouvé, pour la chaleur de combustion de l'éther diéthylique de l'acide oxalique.

$$C^6H^{10}O^4 \ldots . \quad 716204^{cal}.$$

Pour l'éther diéthylique de l'acide malonique

$$C^7H^{12}O^4 \ldots . \quad 860632^{cal}.$$

Pour l'éther diéthylique de l'acide succinique

$$C^8H^{14}O^4 \ldots . \quad 1007679^{cal}.$$

La différence entre le premier et le second de ces homologues est égale à $144\,429^{cal}$.

Celle entre le deuxième et le troisième de ces homologues à

$$147047^{cal},$$

c'est-à-dire dans les deux cas un peu moins que dans les autres séries d'homologues.

Comme on le voit, la série des recherches, dont je publie les résultats, permet de déterminer la chaleur de combustion d'acides dont la préparation ou la combustion dans le calorimètre est difficile à exécuter.

Il est certain que les cas pareils à ceux que j'ai étudiés sont fort nombreux dans la Chimie organique et que l'application de la méthode que j'indique peut être d'une certaine utilité.

# RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA DIFFRACTION;

PAR M. GOUY.

La diffraction de la lumière a été l'objet d'un grand nombre de travaux, trop connus pour qu'il soit utile de les rappeler ici, sans que la question paraisse près d'être épuisée. En effet, si l'on excepte les expériences faites avec les réseaux, toutes ces recherches ont eu pour objet l'étude du cas particulier où les rayons diffractés sont déviés d'un très petit angle et ne s'écartent que très peu de la direction des rayons incidents. On sait quelle variété de phénomènes se produit dans ces conditions, et comment la théorie donnée par Fresnel en rend compte avec une complète exactitude.

Lorsque l'emploi de réseaux très serrés eut montré l'existence de rayons fortement déviés par la diffraction, on remarqua que les formules de Fresnel, qui indiquaient exactement la direction de ces rayons, ne permettaient pas de calculer leur intensité. Cette question prit une importance bien plus grande lorsque Stokes eut émis l'idée que la diffraction, lorsque la déviation n'était pas très petite, devait agir d'une manière différente sur les rayons diversement polarisés.

D'après la théorie donnée par ce physicien (1), la diffraction, agissant sur la lumière incidente naturelle, devait lui donner une polarisation partielle, telle que les vibrations fussent perpendiculaires au *plan de diffraction,* contenant le rayon incident et le rayon diffracté. Ainsi, en admettant, suivant l'opinion générale, que les

(1) *Cambridge Transactions*, t. IX, p. 1. *Voir* aussi VERDET, *Optique*, t. II, p. 502.

vibrations sont perpendiculaires au plan de polarisation, la polarisation partielle devait être parallèle au plan de diffraction. Avec la lumière incidente polarisée, le plan de polarisation des rayons incidents devait se rapprocher du plan de diffraction.

On pouvait espérer, par ce moyen, résoudre d'une manière définitive la question de la direction des vibrations dans la lumière polarisée ; aussi plusieurs physiciens et géomètres s'occupèrent-ils de ce problème, sans pouvoir se mettre d'accord sur la théorie, ni sur les faits d'expérience.

Stokes avait publié des résultats s'accordant assez bien avec sa théorie. M. Mascart (1) observa aussi une polarisation parallèle au plan de diffraction; M. Holzmann (2), au contraire, obtint une polarisation opposée. Enfin, un travail d'ensemble de M. Quincke (3) a montré que les résultats sont variables suivant la nature du réseau, la déviation, et diverses circonstances difficiles à préciser.

Nous nous sommes proposé d'étudier à notre tour le problème général de la diffraction, sans nous restreindre aux petites déviations, et en cherchant, au contraire, à mettre en évidence les phénomènes nouveaux qui pourraient se présenter, lorsque les rayons subiraient des déviations considérables (4). Ces phénomènes sont nombreux, comme on le verra dans ce Mémoire, et tels que la diffraction, prise dans son ensemble, se présente sous un aspect bien différent de celui sous lequel nous sommes habitués à l'envisager.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIII, p. 1005.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. XCIX, p. 446.

(3) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLVI, p. 65, et *Journal de Physique*, 1874.

(4) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 12 mars 1883.

## I.

### MÉTHODE EXPÉRIMENTALE ET FAITS GÉNÉRAUX.

En présence des contradictions et des incertitudes dues à l'emploi des réseaux, nous avons pensé qu'il convenait d'étudier un phénomène de diffraction dans des conditions aussi simples et aussi bien définies que possible, c'est-à-dire la diffraction produite par un écran opaque à bord rectiligne, indéfini dans les autres sens. A la vérité, dans les expériences faites jusqu'ici avec cet appareil, l'intensité lumineuse devenait insensible dès qu'on s'écartait un peu du bord de l'ombre géométrique; mais il est facile de voir que les conditions de ces expériences, imposées par la nécessité de distinguer les franges qui bordent l'ombre géométrique, sont des plus défavorables au point de vue de l'intensité lumineuse. Il est nécessaire, en effet, comme on le sait, d'employer une source lumineuse de très petit diamètre apparent, et, de plus, l'observateur doit, par un système optique approprié, se mettre au point sur un plan assez éloigné de l'écran, ce qui dissémine la lumière diffractée sur une grande étendue.

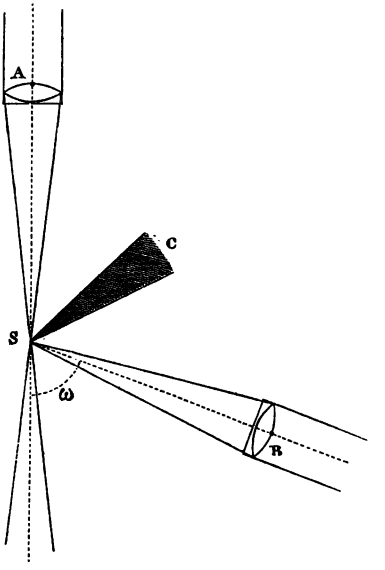
Pour obtenir une intensité lumineuse plus que suffisante, il suffit de renverser ces conditions : l'éclairage est formé par un cône de rayons dont le sommet est sur le bord de l'écran ; et l'on observe la lumière diffractée en se mettant au point sur ce bord lui-même.

La *fig.* 1 montre la disposition de l'appareil en projection horizontale. Une lentille achromatique A projette une image de la source lumineuse sur le bord S de l'écran SC. L'axe AS du faisceau incident est horizontal, le bord de l'écran étant placé verticalement (¹). Un microscope de

(¹) Lorsque le bord de l'écran est oblique par rapport aux rayons incidents, les phénomènes sont différents; nous ne nous en occuperons pas dans ce Mémoire.

faible grossissement, dont l'objectif est en B, est mis au point sur le bord de l'écran, et son axe optique est sur le même plan horizontal que l'axe AS du faisceau incident

Fig. 1.




Ce microscope peut tourner autour d'un axe vertical coïncidant avec le bord de l'écran (1).

On emploie comme source de lumière le soleil ou l'arc électrique. La lumière Drummond permet de voir les principaux phénomènes, mais n'a pas toujours une intensité suffisante. L'appareil est disposé de manière à éviter toute lumière étrangère à celle que l'on veut étudier.

La préparation des écrans constitue la partie délicate des expériences. Les phénomènes que nous décrirons par la suite sont d'autant plus nets que le bord de l'écran est

(1) Le microscope grossit environ 20 fois. Son objectif B est une lentille achromatique, de $40^{mm}$ de foyer et de $8^{mm}$ de diamètre. La lentille d'éclairage A a les mêmes dimensions et le même foyer.

plus parfaitement régulier et rectiligne. De plus, ces phénomènes varient suivant que le bord est très fin et très tranchant, ou bien plus ou moins arrondi.

Avec les métaux qui possèdent une dureté suffisante, on prépare le bord de l'écran par aiguisage, suivant la méthode employée pour affiler les rasoirs et autres instruments tranchants. Pour obtenir un bord aussi mince et tranchant que possible, l'écran est d'abord façonné en forme de lame de couteau, puis affilé sur une pierre d'un grain très fin. On le passe ensuite sur deux *cuirs à rasoirs* tels que les fournit le commerce, qui sont couverts, le premier d'une composition à base d'émeri, et le second d'une poudre blanche dont la potée d'étain forme la partie essentielle. En dirigeant convenablement ce travail, on forme un tranchant très fin qui, examiné au microscope, est sensiblement rectiligne avec de bons aciers, et en général moins satisfaisant avec les autres métaux.

On peut améliorer le bord en passant ensuite la lame sur un cuir recouvert, à sec, de tripoli très fin. La lame doit être passée à plat et dans un sens presque parallèle à sa longueur, de manière à effacer les petites inégalités que peut encore présenter le tranchant. Par cette opération, les faces du biseau qui forme le tranchant prennent un poli parfait, et le tranchant lui-même gagne beaucoup en régularité, mais il n'est plus tout à fait aussi mince et commence à s'arrondir très légèrement.

Pour obtenir des bords plus arrondis, on passe maintenant la lame sur ce même cuir, mais en la tenant perpendiculairement au cuir, ou plus ou moins inclinée, de manière à former et à polir les génératrices du petit cylindre qui doit remplacer le tranchant. Le mouvement doit être dirigé dans le sens de la longueur de la lame, comme si l'on voulait couper le cuir. Ce travail, fait très légèrement et plus ou moins prolongé, donne des bords plus ou moins arrondis et en général bien réguliers. L'é-

paisseur de ces bords varie depuis une limite inférieure, difficile à évaluer, jusqu'à $\frac{1}{100}$ de millimètre environ.

Les métaux très mous (plomb, étain, etc.) ne supportent pas le travail de l'aiguisage; on peut les tailler avec un couteau bien affilé, et en former ainsi des arêtes dont la régularité laisse à désirer en général. Cette méthode a été aussi employée quelquefois pour les métaux de dureté moyenne (argent, cuivre, etc.).

Enfin, dans d'autres cas, on a fait usage d'arêtes formées par clivage ou rupture de minéraux, ou des arêtes naturelles de cristaux opaques, ou d'écrans préparés de diverses autres manières, qui seront décrites par la suite. Comme il suffit d'une longueur très petite pour faire l'expérience ($0^{mm},5$ environ), on trouve assez aisément une petite portion d'arête d'une régularité suffisante.

De quelque manière que le bord de l'écran ait été préparé, il est indispensable de le débarrasser des poussières qui peuvent y adhérer, en le passant à plusieurs reprises dans un fragment de moelle de sureau ou de liège fin. Cette opération doit être renouvelée assez souvent dans le cours des expériences, à cause des poussières atmosphériques qui viennent s'arrêter sur le tranchant, et que le microscope montre d'ailleurs immédiatement (1).

L'image de la source lumineuse étant projetée sur le bord de l'écran, comme nous l'avons dit plus haut, ce bord se montre dessiné, dans le champ du microscope, par une ligne lumineuse qui se détache vivement sur le fond obscur, et qui est limitée aux portions du bord de l'écran sur lesquelles se projette l'image de la source. Cette ligne est formée par les rayons diffractés par le bord de l'écran. Elle est extrêmement fine, sauf dans le cas où les rayons sont à peine déviés par la diffraction, le microscope étant

(1) Il convient d'employer les écrans aussitôt après leur préparation, certains métaux, tels que le zinc, le cuivre, etc., subissant en quelques heures des altérations sensibles.

presque dans le prolongement des rayons incidents; dans ce cas, la ligne lumineuse prend une largeur sensible, et celui de ses bords qui est opposé à l'écran devient estompé et mal défini.

La ligne lumineuse est d'ailleurs très régulière, si le bord est lui-même d'une régularité satisfaisante; elle est plus ou moins interrompue ou sinueuse si le bord est peu régulier ou peu rectiligne; en un mot, elle dessine parfaitement la forme du bord de l'écran, quelle qu'elle soit.

Dans la position de la *fig.* 1, où le microscope est placé dans l'ombre de l'écran, la ligne lumineuse est formée par les rayons qui ont contourné le bord de l'écran et pénétré dans l'intérieur de l'ombre géométrique, sans aucun mélange possible de lumière réfléchie; c'est ce que nous appellerons la diffraction *intérieure,* dont l'étude nous occupera pendant la plus grande partie de ce Mémoire. En donnant au microscope une autre position, on peut étudier la lumière diffractée *à l'extérieur* de l'ombre; nous verrons que ces deux genres de diffraction présentent des phénomènes bien différents.

Dans les deux cas, les rayons diffractés forment, avec le bord de l'écran, le même angle que les rayons incidents. Ainsi, si les rayons incidents étaient exactement perpendiculaires au bord de l'écran, les rayons diffractés formeraient une nappe plane, perpendiculaire à ce bord. En réalité, les rayons incidents forment un faisceau convergent de petit angle, dont l'axe est perpendiculaire au bord de l'écran, et les rayons diffractés remplissent l'espace compris entre deux nappes coniques, peu différentes du plan dont il vient d'être question. On le constate en se plaçant à une distance de quelques mètres de l'appareil, en dehors de la direction des rayons incidents, et regardant l'écran à l'œil nu, le microscope étant supprimé. Tant que l'œil n'est pas sensiblement dans le plan hori-

zontal passant par l'écran, rien n'est visible ; au moment où il pénètre dans la région des rayons diffractés, on voit un point lumineux brillant marquer l'endroit de l'écran où se trouve projetée la petite image de la source. Avec le soleil, ce point lumineux forme comme une petite étoile visible à une dizaine de mètres, même dans une demi-obscurité.

En dehors des rayons diffractés régulièrement, on distingue, surtout quand le bord est un peu irrégulier, une faible lumière disséminée dans toutes les directions, et qui est à la lumière diffractée ce que les rayons diffusés par une surface imparfaitement polie sont à la lumière réfléchie régulièrement. Avec un bord bien travaillé, cet effet est très peu sensible.

Bien que le microscope ne soit pas indispensable, comme on vient de le voir, il est plus commode d'en faire usage pour accroître l'intensité lumineuse, et pour définir la direction des rayons diffractés que l'on étudie. Cette direction est définie par l'angle $\omega$ (*fig.* 1) que forment les rayons diffractés avec le prolongement des rayons incidents. Cet angle $\omega$, que nous appellerons la *déviation* des rayons diffractés, est mesuré sur un cercle gradué, entre l'axe du faisceau incident et l'axe du faisceau reçu dans le microscope ; si donc $\alpha$ est l'angle au sommet du cône des rayons incidents, et $\alpha'$ l'angle d'ouverture de l'objectif du microscope, nous recevrons en réalité des rayons dont les déviations seront comprises entre $\omega + \frac{\alpha+\alpha'}{2}$ et $\omega - \frac{\alpha+\alpha'}{2}$. Il importe donc, lorsque les phénomènes varient rapidement avec la déviation, de rendre $\alpha$ et $\alpha'$ aussi petits que le permet l'intensité lumineuse, en faisant usage de diaphragmes ; mais ce cas est assez rare, et, en général, on prend $\alpha = \alpha' = 10^0$.

Enfin, il est utile, pour certaines expériences, de rendre les rayons incidents sensiblement parallèles, et pour cela

on fait usage des rayons solaires, envoyés directement sur l'écran, en supprimant la lentille de projection.

## II.

### DIFFRACTION INTÉRIEURE. INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE DIFFRACTÉE.

Pour étudier les variations d'intensité de la lumière diffractée, on s'est borné le plus souvent à estimer l'éclat de la ligne lumineuse, sans faire de mesures précises. Cependant quelques mesures ont été faites, en vue de donner une idée exacte de la valeur absolue de cette intensité.

Ces mesures ont été faites pour une déviation de 45°. La méthode employée consiste à comparer l'intensité de la lumière diffractée à l'intensité de la lumière réfléchie sur un fil de platine de $\frac{1^{mm}}{44}$ de diamètre. Ce fil, étiré directement avec une filière de pierre dure, paraît bien cylindrique et parfaitement poli. Il est tendu parallèlement au bord de l'écran, et à une distance de $2^{mm}$ environ, de telle sorte que les deux objets sont visibles à la fois dans le champ du microscope. On emploie les rayons solaires directs, de telle sorte que l'éclairement est le même pour le fil et pour l'écran. Les rayons réfléchis sur le fil forment une ligne lumineuse fine, comparable à celle que forme la diffraction au bord de l'écran (1).

Dans le corps du microscope est placé un nicol disposé de manière à laisser passer des rayons polarisés dans un plan vertical. De plus, l'oculaire du microscope est muni

(1) On doit éviter que les rayons réfléchis sur le fil viennent éclairer l'écran, ou inversement. On s'assure que cette condition est remplie en masquant l'un des deux objets, tout en laissant l'autre exposé au rayonnement de la source; l'objet qui est mis à l'abri du rayonnement de la source doit demeurer tout à fait obscur.

d'un prisme biréfringent, qui peut tourner autour de l'axe du microscope et qui porte un cercle gradué.

Désignons par A et B les intensités des deux lumières à comparer, telles que les laisse passer le nicol. En appelant $\beta$ l'angle de la section principale du prisme biréfringent avec la verticale, les quatre images visibles dans le champ ont pour intensités

$$A\cos^2\beta, \quad A\sin^2\beta, \quad B\cos^2\beta \quad \text{et} \quad B\sin^2\beta.$$

La deuxième et la troisième de ces images sont voisines, et on tourne le prisme biréfringent jusqu'à ce qu'elles soient d'égale intensité; il vient

$$\operatorname{tang}^2\beta = \frac{B}{A}.$$

Nous verrons plus loin que, dans ces conditions, le nicol laisse passer sensiblement la totalité de la lumière diffractée. Le Tableau suivant, qui donne les valeurs de $\frac{B}{A}$, mesure donc l'intensité de la lumière diffractée, en prenant pour unité l'intensité de la composante perpendiculaire au plan d'incidence de la lumière réfléchie sur le fil de platine.

On a fait usage de lumière rouge et verte, au moyen de verres colorés.

*Déviation de* 45°.

| | | | Bord tranchant. | Bord arrondi. 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Acier | lumière | rouge. | 0,042 | 0,045 | 0,038 | 0,034 | 0,013 |
| Argent | » | rouge. | 0,140 | 0,049 | 0,020 | » | » |
| Argent | » | rouge. | 0,132 | 0,125 | 0,049 | » | » |
| | » | verte.. | 0,147 | 0,072 | 0,013 | » | » |
| Laiton | » | rouge. | 0,145 | 0,099 | » | » | » |
| | » | verte.. | 0,105 | 0,020 | » | » | » |
| Platine | » | rouge. | 0,062 | 0,054 | » | » | » |
| Zinc | » | rouge. | 0,072 | 0,070 | » | » | » |
| | » | verte.. | 0,093 | 0,022 | » | » | » |
| Cuivre | » | rouge. | 0,190 | » | » | » | » |

Nous allons résumer les résultats obtenus par cette méthode et par la simple estimation de l'intensité.

*Écrans à bords très fins.* — Pour de très petites déviations, l'éclat de la lumière diffractée est d'abord très grand, et décroît très rapidement quand la déviation augmente. La déviation croissant, cette diminution d'éclat devient de moins en moins rapide, et le phénomène continue ainsi jusqu'à la limite des observations. Aucune particularité ne distingue la direction où les rayons diffractés sont perpendiculaires aux rayons incidents.

La lumière diffractée peut être observée tant que les rayons ne sont pas arrêtés par les faces du biseau qui forme le tranchant. En faisant faire à l'écran un angle aussi petit que possible avec les rayons incidents, on peut observer des rayons déviés d'un angle égal à $180^\circ - \varepsilon$, $\varepsilon$ étant l'angle du biseau. Dans la pratique, on observe aisément, avec presque tous les métaux, des rayons déviés de 150° à 160°. Malgré cette énorme déviation, l'intensité des rayons diffractés est encore très notable.

Les mesures faites précédemment permettent d'évaluer l'intensité absolue de la lumière diffractée, pour les déviations voisines de 45°. Un calcul simple montre que, si l'on rassemble les rayons dont les déviations sont comprises entre 40° et 50°, leur intensité totale est sensiblement égale, pour l'argent et les métaux analogues, à la quantité de lumière qui tomberait sur une bande de $0^{mm},00001$ à $0^{mm},00002$ de largeur, exposé normalement au même éclairage que l'écran. Cette évaluation nous donne à penser que la diffraction ne dévie que des rayons passant extrêmement près du bord de l'écran. Grâce à l'intensité de l'éclairage et à la grande sensibilité de l'œil, l'éclat de la ligne lumineuse est cependant presque éblouissant pour des déviations moyennes (1) et tel qu'on peut réduire son

(1) On se rend mieux compte de cette intensité par les considérations

intensité à quelques dix-millièmes, dans les mesures polarimétriques dont il sera question par la suite, sans cesser de la distinguer parfaitement, même dans une demi-obscurité.

*Écrans à bords arrondis.* — Lorsque l'épaisseur du bord augmente, à déviation égale, l'intensité de la lumière diffractée diminue. Cette diminution est nulle ou insensible quand la déviation est très petite; elle est d'autant plus rapide que la déviation est plus grande.

Le Tableau précédent montre, pour la déviation de 45°, les intensités relatives à un même écran, dont le bord, d'abord très mince, est ensuite de plus en plus arrondi (1, 2, 3, 4). On remarque que le premier effet de l'accroissement d'épaisseur est presque insensible, et ne devient bien marqué que si ce bord est assez fortement arrondi pour avoir cessé depuis longtemps d'être tranchant. Ce fait est surtout apparent avec l'acier, peut-être parce que ce métal, en raison de sa dureté, se prête mieux à un travail ménagé.

Au contraire, pour de très grandes déviations, de 120° par exemple, la diminution est sensible dès que le bord cesse d'être tranchant.

Il en résulte que la lumière cesse d'être visible pour des déviations de moins en moins grandes, à mesure que le bord est plus arrondi. Ce phénomène peut être étudié dans des conditions bien déterminées en faisant usage de fils métalliques, au lieu d'écrans indéfinis. Un des bords du fil, dans le champ du microscope, donne de la lumière réfléchie; mais l'autre bord montre une ligne lumineuse produite par la diffraction, comme les écrans indéfinis.

---

suivantes : L'éclat intrinsèque d'une bougie étant environ $\frac{1}{10000}$ de celui du soleil (Arago), il en résulte que, dans les expériences faites en projetant l'image du soleil sur le bord de l'écran, la ligne lumineuse fournit autant de lumière qu'une fente de quelques dixièmes de millimètre de largeur, sur laquelle on projetterait l'image d'une bougie.

Avec la lumière Dummond, un fil de laiton doré, de $\frac{1^{mm}}{16}$ de diamètre, donne de la lumière sensible jusque vers 12° de déviation; un fil de fer de $\frac{1^{mm}}{25}$, jusqu'à 20°; un fil de laiton de $\frac{1^{mm}}{25}$, jusqu'à 25° environ; et un fil de platine de $\frac{1^{mm}}{44}$, jusque vers 45°. Avec la même source, relativement faible, un bon tranchant d'acier donne de la lumière visible jusque vers 140° environ.

*Effets de la substance de l'écran.* — La substance de l'écran exerce sur l'intensité lumineuse, quand la déviation n'est pas très petite, une influence très marquée, et bien apparente même sans mesures photométriques. Le Tableau précédent montre que, pour la déviation de 45°, l'acier ne donne guère que $\frac{1}{4}$ de la lumière que donnent l'argent, le laiton et le cuivre (avec les rayons rouges). Le platine et le zinc sont intermédiaires. Cette influence du métal est encore plus marquée dans les phénomènes que nous étudierons par la suite.

Certains métaux (cuivre, argent, laiton), avec des bords un peu arrondis et avec la lumière homogène, montrent, quand on fait varier la déviation de 0° à 180°, quelques maxima et minima d'intensité, assez marqués pour être apparents sans mesures photométriques. Ce phénomène se retrouverait sans doute dans beaucoup de cas, si l'on faisait une série complète de mesures d'intensité; il est lié à la variation des colorations, dont nous allons nous occuper.

On doit aussi remarquer que l'intensité de la lumière dépend souvent de l'inclinaison de l'écran par rapport aux rayons incidents. Cette variation est due probablement à ce que le bord de l'écran n'est pas formé par une surface cylindrique à base circulaire, mais possède au contraire des rayons de courbure différents aux différentes généra-

trices. En général, pour une déviation donnée, on obtient le maximum de lumière en disposant l'écran de telle sorte qu'il soit également incliné sur les rayons incidents et sur les rayons diffractés que l'on étudie, comme le montre la figure (1).

Enfin on remarquera, dans le Tableau des intensités, que ces intensités sont souvent fort différentes pour les diverses couleurs; de là, avec la lumière blanche, des colorations dont nous allons maintenant nous occuper.

## III.

### DIFFRACTION INTÉRIEURE. COLORATIONS DE LA LUMIÈRE DIFFRACTÉE.

La lumière incidente étant blanche, les rayons diffractés offrent en général des colorations remarquables, souvent fort belles, et qui diffèrent beaucoup, par leurs caractères, des irisations que présentent les franges de diffraction ordinaires. Ces teintes ne commencent à être sensibles, dans tous les cas, que lorsque la déviation atteint une dizaine de degrés. Elles dépendent de l'épaisseur du bord, de la déviation, et surtout de la substance de l'écran. On s'est borné à les observer, sans faire de mesures. La lumière étant souvent trop vive pour bien apprécier les nuances, on peut la diminuer en supprimant la lentille de projection, ou mieux encore ne pas mettre le microscope tout à fait au point, de manière à produire une tache lumineuse où les colorations sont beaucoup plus visibles (1).

Nous allons d'abord décrire en détail les phénomènes présentés par trois métaux, l'acier, l'argent et le cuivre,

(1) Il est à peine besoin de dire qu'on a été en garde contre les effets des défauts d'achromatisme de la lentille de projection et du microscope. Ces effets ont été reconnus insensibles, sauf dans le cas où l'image de la source lumineuse est tangente au bord de l'écran, ce qu'il est facile d'éviter.

qui forment trois types bien distincts auxquels on peut rapporter les effets produits par les autres substances.

*Acier.* — La lumière diffractée est généralement blanche. Dans certaines conditions que nous allons indiquer, elle prend une teinte jaunâtre, ou plutôt *rousse,* indiquant la prédominance des rayons de grande longueur d'onde. Cette teinte, plus ou moins lavée de blanc, forme l'unique nuance des rayons diffractés ; l'acier ne présente donc pas les alternances de colorations que nous observerons avec d'autres métaux.

Avec un bord tranchant, la nuance rousse est tout à fait insensible, si ce n'est quand la déviation devient très grande. Avec un bord arrondi, elle apparaît un peu plus tôt, et d'autant plus que le bord est plus arrondi. Dans tous les cas, cette teinte n'est bien sensible que lorsque la lumière diffractée est très affaiblie et sur le point de disparaître.

*Argent.* — L'argent présente des colorations bien plus vives et fort remarquables. Avec un bord très mince, tel qu'on peut en obtenir avec un fragment de feuille d'argent battu, ou avec une couche de ce métal déposée sur le verre, la lumière est sensiblement blanche. Avec des écrans à bords aiguisés, très fins ou plus ou moins arrondis, on obtient des effets qui dépendent de l'épaisseur du bord et de la déviation. Voici une série d'observations faites avec un même écran, d'abord tranchant, puis de plus en plus arrondi. La lame faisait avec le rayon incident un angle de 45°, sauf à la fin, où cet angle a été de 90°.

| Déviation. | 1° Bord tranchant. |
|---|---|
| 10°..... | Lumière blanche. |
| 20°..... | Nuance rose très légère. |
| 30°..... | Nuance jaune très légère. |
| 40°..... | Jaune vert très léger. |
| 50° à 70°.... | Jaune orangé, faible. |
| 80° à 100°... | Jaune orangé, plus sensible. |

| Déviation. | 2° Bord légèrement arrondi. |
|---|---|
| 10°..... | Nuance verdâtre, très légère. |
| 20° à 30°.... | Jaune-vert, sensible. |
| 40° à 80°.... | Alternances de jaune-vert, et de vert, teintes de plus en plus marquées. |
| 90° à 100°. . | Jaune un peu orangé; bien sensible. |

| Déviation. | 3° Bord plus arrondi. |
|---|---|
| 10°..... | Orangé, très faible. |
| 20°..... | Orangé-rouge, intense. |
| 30°..... | Même teinte, plus vive. |
| 40°..... | Jaune-vert, assez vif. |
| 50°..... | Rouge très intense. |
| 60°..... | Jaune assez vif. |
| 70°..... | La teinte passe au rouge. |
| 80°..... | Rouge presque pur. |
| 90°..... | Rouge orangé assez beau. |

| Déviation. | 4° Bord plus arrondi. |
|---|---|
| 10°..... | Nuance un peu rosée. |
| 20°..... | Rouge assez vif. |
| 30°..... | Rouge-orangé pur. |
| 40° à 100°... | Rouge presque pur. |

| Déviation. | 5° Bord plus arrondi. |
|---|---|
| 10°..... | Nuance rouge faible. |
| 20..... | Orangé, bien marqué. |
| 30°..... | Rouge orangé assez vif. |
| 40° à 80°.... | Belle teinte rouge pur. |

| Déviation. | 6° Bord plus arrondi. |
|---|---|
| 10°..... | Rouge à peine visible. |
| 20° à 30°.... | Rouge orangé assez faible. |
| 40° à 60°.... | Rouge pur. |

Bien que certains détails varient d'une expérience à l'autre, on retrouve toujours, avec l'argent, les caractères essentiels du phénomène, tels qu'ils ressortent de ce Tableau :

1° Avec un bord très mince, peu ou pas de coloration;

2° Avec un bord très légèrement arrondi, colorations assez faibles; la couleur dominante est le jaune-vert;

3° Avec des bords plus arrondis, on arrive à des colora-

tions plus vives, et qui varient beaucoup avec la déviation, en passant du jaune-vert au rouge, et inversement. Le rouge finit presque toujours par dominer quand la déviation devient très grande;

4° Avec un bord fortement arrondi, le rouge devient la couleur dominante, il prend une très grande pureté, et les alternances des teintes n'ont plus lieu qu'entre le rouge, l'orangé et leurs mélanges; elles sont plus rares et moins marquées.

Ainsi nous retrouvons avec l'argent la prédominance finale des rayons de grande longueur d'onde, que nous avions déjà observée avec l'acier, mais ici elle prend une intensité beaucoup plus grande. De plus, nous avons deux phénomènes nouveaux : la prédominance du jaune-vert avec un bord très légèrement arrondi, et surtout les alternances de teintes, variables avec la déviation, dont l'acier ne nous offrait aucune trace.

Ces alternances se présentent dans toutes les expériences, mais jamais d'une manière identique, sans doute à cause des particularités que présente la forme du bord arrondi de l'écran. Tantôt la teinte passe brusquement du vert au rouge, ou inversement; tantôt il y a une belle teinte jaune qui forme la transition; avec certains écrans, on observe cinq ou six alternances entre 0 et 120°; avec d'autres, une ou deux seulement. On observe des variations de teinte du même genre lorsque, la déviation demeurant constante, on change l'angle de l'écran avec les rayons incidents.

Ces alternances présentent une analogie évidente avec de grosses franges de diffraction, embrassant une étendue angulaire de 10°, 20° ou davantage, et se succédant irrégulièrement. Avec la lumière homogène, elles sont remplacées par les maxima et les minima, dont nous avons parlé, et qui, occupant des positions différentes pour les diverses couleurs, sont évidemment la cause immédiate de ces variations de teinte.

Remarquons enfin que les diverses teintes sont d'autant plus pures et plus belles qu'elles sont moins réfrangibles. Le vert est toujours pâle et lavé de blanc, le jaune-vert est souvent plus brillant, le jaune assez pur, et l'orangé et surtout le rouge atteignent une intensité et une pureté qui le cèdent à peine aux teintes spectrales.

*Cuivre.* — Voici une série d'observations faites avec ce métal :

| Déviation. | 1° Bord tranchant. |
|---|---|
| 10°..... | Blanc. |
| 20° à 30°... | Teinte un peu rosée. |
| 40° à 90°... | Rouge orangé de plus en plus vif. |

| Déviation. | 2° Bord légèrement arrondi. |
|---|---|
| 10°..... | Nuance un peu rosée. |
| 20° à 40°.... | Rouge orangé de plus en plus marqué. |
| 50°..... | Rouge vif. |
| 60° à 90.... | Rouge orangé presque pur. |

| Déviation. | 3° Bord plus arrondi. |
|---|---|
| 10°..... | Nuance rouge-orangé assez sensible. |
| 20°..... | Rouge presque pur. |
| 30°..... | Rouge-orangé très vif. |
| 40° à 100°.. | Rouge pur, teinte très belle. |

On retrouve avec le cuivre les traits essentiels de l'argent, mais avec une prédominance très marquée du rouge et de l'orangé. Un bord tranchant donne déjà des teintes beaucoup plus vives que la lumière réfléchie sur le métal ; avec des bords de plus en plus arrondis, le phénomène s'accentue encore, et le rouge finit par atteindre une pureté plus grande encore qu'avec l'argent. D'autre part, le vert-jaune et le jaune pur sont absents, et les alternances de teintes sont limitées entre l'orangé et le rouge pur. On peut dire que les effets du cuivre ont une grande analogie avec ceux que présenterait l'argent, si l'on observait ceux-ci à travers un verre rouge médiocrement foncé.

Ainsi, le cuivre, pris comme type des métaux colorés, fait prédominer la teinte qui correspond à sa couleur superficielle; cet effet est comparable pour l'intensité à celui que produiraient plusieurs réflexions consécutives sur ce métal.

*Autres substances.* — Les autres métaux et corps opaques qui ont été étudiés présentent des phénomènes analogues à ceux que nous venons de décrire. Occupons-nous d'abord des corps blancs ou très peu colorés.

Le fer, le cobalt, le nickel et le platine se comportent très sensiblement comme l'acier. Le plomb, l'étain, le cadmium, assez imparfaitement étudiés à cause de leur peu de dureté, paraissent aussi très analogues à l'acier. Il en est de même de plusieurs minéraux (galène, oligiste, etc.), qui seront énumérés dans le Chapitre suivant. On peut dire que le groupe de l'acier comprend la plupart des substances peu colorées et douées d'un médiocre pouvoir réflecteur.

Le bismuth commence à donner une lumière un peu plus rougeâtre; il en est de même du maillechort, où la prédominance du jaune et de l'orangé est assez sensible. Avec ce dernier métal, on commence à voir, mais très faiblement, les alternances de teintes dont l'argent offre le plus bel exemple.

L'aluminium les montre avec un peu plus d'intensité et commence à se rapprocher de l'argent.

Le métal des miroirs, blanc, dur et très cassant, est le métal qui présente les plus grandes analogies avec l'argent; les teintes sont pourtant moins vives, et l'orangé un peu plus dominant.

Les métaux colorés en rouge ou en jaune sont intermédiaires entre l'argent et le cuivre; ils présentent, comme le premier, des alternances de teinte, mais moins caractérisées, et avec une couleur dominante plus ou moins marquée, en rapport avec leur couleur superficielle.

Le bronze d'aluminium présente des teintes assez vives et des alternances remarquables; sa couleur dominante est l'orangé, mais elle est relativement peu marquée, eu égard à la richesse de sa couleur superficielle, tout à fait semblable à celle de l'or rouge.

Le laiton est particulièrement intéressant à étudier. Il donne des teintes presque aussi vives et des alternances presque aussi marquées que l'argent, et fournit des nuances allant du vert au rouge; mais sa couleur dominante est le jaune-orangé, qui prend une grande intensité. Ce métal se distingue aussi bien du cuivre que de l'argent.

L'or présente une analogie complète avec le cuivre; il donne, comme lui, une lumière rouge d'une pureté extrême.

Le zinc, métal bleuâtre, présentait un intérêt particulier. Ce métal se rapproche de l'argent par l'ensemble des phénomènes, et donne comme lui des alternances bien marquées, mais les teintes sont moins vives. Ces teintes se rapprochent du bleu, en sorte que l'influence de la couleur superficielle agit ici comme dans les cas précédents. Ainsi, le zinc donne des nuances de bleu verdâtre que ne montre aucun autre métal; ces nuances sont d'ailleurs toujours lavées de blanc. Les teintes peu réfrangibles sont, comparativement, moins vives que dans les métaux analogues, mais elles finissent pourtant par prédominer, et la dernière couleur visible est un rouge assez vif.

En résumé, ces phénomènes complexes paraissent résulter de la superposition des trois effets suivants :

1° Prédominance des radiations de grande longueur d'onde, d'autant plus marquée que la déviation est plus grande et le bord plus arrondi;

2° Alternances des teintes, qui varient avec la déviation;

3° Prédominance de la couleur superficielle du métal, exagérée comme elle le serait après plusieurs réflexions.

Ces trois effets se produisent avec des intensités très différentes chez les divers métaux. L'acier et les corps analogues ne montrent que le 1$^{er}$, et avec peu d'intensité. L'argent montre le 1$^{er}$ et le 2$^{e}$ avec une grande intensité. Les métaux rouges ou orangés, dans lesquels le 1$^{ér}$ et le 3$^{e}$ effet sont de même sens, donnent en général des teintes rouges très pures; le zinc, au contraire, chez lequel ces deux effets sont de sens contraire, donne des nuances moins marquées.

Il importe de remarquer que la manière dont chaque métal se comporte constitue un caractère spécifique de ce métal, et reste remarquablement constante avec les divers échantillons, de quelque manière que le bord de l'écran soit travaillé. Ainsi, l'acier ne donne jamais que la faible teinte jaunâtre dont il a été question, le cuivre donne toujours sa teinte rouge caractéristique, etc.... Mais les teintes sont d'autant plus belles que le bord est plus régulier et poli, les irrégularités nuisant à la diffraction régulière.

*Examen spectroscopique.* — Pour étudier de plus près la composition de la lumière diffractée, on a eu recours à l'analyse spectrale. Un petit prisme à vision directe, placé dans le tube du microscope, étale la ligne lumineuse fournie par la diffraction en un spectre pur, dans lequel on peut aisément distinguer une centaine de raies, et dédoubler la raie D. La finesse extrême des raies montre, bien mieux que l'observation directe, la finesse de la ligne lumineuse formée par la diffraction, pourvu toutefois que la déviation dépasse une dizaine de degrés.

On constate ainsi une prédominance plus ou moins marquée de telle ou telle portion du spectre, en rapport avec la teinte que possèdent les rayons diffractés, mais sans bandes ni particularités remarquables. Avec la lumière rouge fournie par le cuivre ou par l'or, le spectre se réduit au rouge et à une petite partie de l'orangé, tout le reste

étant invisible. Ainsi, cette lumière, dans de bonnes conditions, est aussi homogène que celle qui aurait traversé un bon verre rouge. La lumière rouge donnée par l'argent, quoique paraissant presque aussi pure à l'observation directe, laisse voir les autres couleurs, mais très affaiblies. Les autres teintes n'atteignent pas tout à fait la pureté de celles dont nous venons de parler.

## IV.

### DIFFRACTION INTÉRIEURE. — POLARISATION DES RAYONS DIFFRACTÉS.

La lumière incidente étant naturelle, les rayons diffractés à l'intérieur de l'ombre possèdent une polarisation partielle des plus marquées. On étudie ce phénomène au moyen des analyseurs ordinaires placés à l'oculaire du microscope. On constate ainsi que ces rayons possèdent une polarisation rectiligne partielle, dans un plan parallèle au bord de l'écran, c'est-à-dire perpendiculairement *au plan de diffraction,* qui comprend les rayons incidents et les rayons diffractés (¹).

D'après un des principes généraux de l'Optique, on peut regarder la lumière diffractée comme formée par la superposition de deux composantes polarisées, l'une parallèlement, l'autre perpendiculairement au bord de l'écran. Ces composantes, que nous appellerons *principales,* ayant respectivement pour intensité $i$ et $i'$, le rapport $\frac{i'}{i}$ définira la polarisation partielle des rayons diffractés et aura des valeurs comprises entre l'unité (polarisation nulle) et zéro (polarisation complète).

(¹) En remplaçant le microscope par une petite chambre noire munie d'un prisme biréfringent, on peut obtenir en quelques secondes des clichés photographiques qui montrent que cette polarisation existe aussi pour les rayons ultra-violets.

Pour mesurer ce rapport, on place dans le corps du microscope un prisme biréfringent, dont la section principale est perpendiculaire au bord de l'écran. On a, dans le champ du microscope, deux images A et A′ de la ligne lumineuse, parallèles et très rapprochées l'une de l'autre, dont les intensités sont respectivement proportionnelles à $i$ et à $i'$. L'oculaire est muni d'un prisme biréfringent analyseur, dont l'image ordinaire seule est utilisée, et d'un cercle gradué, comme nous l'avons indiqué précédemment.

On tourne l'analyseur jusqu'à ce que les deux images A et A′ soient d'égale intensité, et l'on a la relation

$$\operatorname{tang}^2\beta = \frac{i'}{i},$$

en désignant par $\beta$ l'angle des sections principales des deux prismes biréfringents.

On évite la détermination du zéro, comme dans toutes les expériences de ce genre, en cherchant deux positions pour lesquelles les deux images soient égales, ces positions étant telles qu'en passant de l'une à l'autre l'image A s'éteigne ; l'angle des deux positions est alors $2\beta$.

Le premier prisme biréfringent doit avoir sa section principale perpendiculaire au bord de l'écran; pour faire ce réglage, on tourne ce prisme jusqu'à ce que l'image la plus faible passe par un minimum d'intensité, ce qu'il est facile d'observer, ce minimum étant en général peu différent de zéro. L'erreur qui résulterait d'un réglage imparfait donnerait pour $\frac{i'}{i}$ des valeurs trop grandes, comme il est facile de s'en assurer, et cela a peu d'importance au point de vue des conclusions que nous tirerons de ces mesures.

On remarquera que les erreurs accidentelles des mesures se réduisent aux erreurs d'estimation de l'égalité des

images, la lecture des angles se faisant avec une précision bien plus grande. On mesurera donc $\frac{i'}{i}$ avec la même approximation, en valeur relative, même quand ce rapport sera très petit, pourvu toutefois que l'intensité lumineuse soit suffisante.

*Résultats.* — Il convient d'étudier d'abord le phénomène dans les meilleures conditions, c'est-à-dire avec des écrans à bords aiguisés, soigneusement travaillés et polis.

La polarisation est toujours nulle quand la déviation est très petite; elle s'accroît d'une manière continue quand la déviation augmente, jusqu'à la limite des expériences. Aucune particularité ne distingue la direction où les rayons diffractés sont perpendiculaires aux rayons incidents. Avec un bord très fin, comme on peut en obtenir avec l'acier, cet accroissement est graduel et aboutit à une polarisation presque complète, comme le montre la série suivante :

| Déviations. | 20° | 40° | 60° | 80° | 100° |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{i'}{i}$ . . . . | 0,22 | 0,049 | 0,0076 | 0,0027 | 0,0015 |

Avec un bord arrondi, la polarisation augmente d'abord plus rapidement, et d'autant plus que le bord est plus épais; elle est bientôt très sensiblement complète et se maintient ainsi jusqu'à la limite des expériences. Le Tableau suivant donne les valeurs de $\frac{i'}{i}$ dans une des séries faites avec divers métaux et des bords légèrement arrondis. On a fait usage de lumière rouge pour l'argent, l'or, le cuivre et le laiton, et de lumière blanche pour les autres métaux. L'angle des rayons incidents avec l'écran était de 45° environ.

| | Déviations. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 30° | 45° | 70° | 90° |
| Argent | 0,042 | 0,002 | 0,0009 | 0,0004 |
| Or | 0,031 | 0,0076 | 0,0011 | 0,0003 |
| Cuivre | 0,022 | 0,0031 | 0,0005 | 0,0003 |
| Laiton | 0,059 | 0,020 | 0,0004 | 0,0003 |
| Bronze d'aluminium | 0,082 | 0,020 | 0,0006 | 0,0005 |
| Métal des miroirs | 0,072 | 0,0037 | 0,0003 | » |
| Zinc | 0,034 | 0,0051 | 0,0009 | 0,0004 |
| Aluminium | 0,019 | 0,0049 | 0,0007 | 0,0004 |
| Platine | 0,035 | 0,0012 | 0,0007 | 0,0003 |
| Acier | 0,034 | 0,0092 | 0,0012 | 0,0004 |

Ces mesures n'ont pas pu être poussées au delà de 90° de déviation, même avec la lumière solaire, car l'image la plus faible devenait invisible, et la lumière paraissait entièrement polarisée.

Le maillechort, le nickel et le cobalt donnent des résultats tout à fait analogues.

A déviation égale, la polarisation est d'autant plus forte que le bord est plus arrondi. Mais si la déviation ne dépasse pas une dizaine de degrés, la polarisation demeure toujours assez faible, quelle que soit l'épaisseur du bord.

Il importait de rechercher si cette action polarisatrice de la diffraction intérieure, d'une énergie si remarquable, ne dépendait pas de quelque particularité due au travail du bord de l'écran; et pour cela on a examiné des écrans dont les arêtes étaient formées par des moyens très divers.

1° Les écrans aiguisés de diverses manières montrent toujours le même phénomène avec une grande intensité. Un grand nombre d'expériences ont été faites avec les métaux cités précédemment, et quelques autres (bronzes, laitons, alliages monétaires d'or et d'argent). Mais il est nécessaire que le bord soit très régulier, pour obtenir une polarisation aussi complète que dans les expériences rapportées plus haut.

2° Un certain nombre de substances ont été étudiées

sous forme d'arêtes taillées au moyen d'une lame tranchante (plomb, aluminium, laiton, cuivre, bismuth, cadmium, étain, graphite, sulfure d'argent). Effets de même sens, plus ou moins marqués suivant la régularité de l'arête; avec un peu de soin on obtient pour le rapport $\frac{i'}{i}$ des valeurs variant entre $\frac{1}{20}$ et $\frac{1}{100}$.

3° Fragments de feuilles très minces obtenues par le battage (or, argent, platine, cuivre, laiton). Même polarisation, mais fort incomplète, en raison de l'irrégularité du bord.

4° Fragments de minéraux obtenus par rupture ou clivage (galène, wolfram, oligiste, graphite). Même phénomène, d'autant plus marqué que l'arête est plus régulière. La galène donne jusqu'à $\frac{1}{100}$ pour le rapport $\frac{i'}{i}$.

5° Cristaux opaques, employés avec leurs arêtes naturelles (pyrite de fer, oligiste, calchopyrite, cobaltine, mispickel, tourmaline noire, iode). Mêmes résultats.

6° Lames métalliques modifiées superficiellement (cuivre oxydé, cuivre sulfuré, ou noirci au chlorure de platine). Effets de même sens.

7° Enfin, les fils métalliques dont il a été question précédemment donnent aussi une polarisation de même sens.

En résumé, la polarisation est toujours parallèle au bord de l'écran; elle est très marquée et presque complète quand la déviation est un peu grande, et le bord bien régulier; même avec un bord très mauvais, on observe une polarisation bien marquée.

Le noir de fumée fait pourtant exception à cette loi générale. Ce corps, déposé sur un tranchant métallique, ne donne pas de polarisation bien sensible, quand il est bien mat. La lumière diffractée est faible et un peu jaunâtre. On sait d'ailleurs que ce corps se distingue tout à fait, par l'ensemble de ses propriétés optiques, des métaux et des corps analogues, doués d'un certain pouvoir réflec-

teur. On peut se demander si l'absence de polarisation tient à l'absence du pouvoir réflecteur, ou bien si l'on a affaire, dans ce cas, à une matière réellement opaque et continue, et non plutôt à un amas de grains un peu translucides accumulés sur le bord de l'écran.

*Différence de couleur des deux composantes principales.* — Dans les expériences dont nous venons de parler, on remarque, si l'on opère avec la lumière blanche, que les deux images ne présentent pas la même teinte. L'image polarisée parallèlement au bord de l'écran, qui est de beaucoup la plus intense, offre la même teinte que la lumière diffractée, observée sans analyseur; *l'image la plus faible est toujours parfaitement blanche,* quand le bord de l'écran présente une régularité satisfaisante. Ainsi la cause, quelle qu'elle soit, qui colore si vivement la lumière diffractée, n'agit pas sur sa composante perpendiculaire au bord de l'écran.

Ce contraste entre les deux images, l'une colorée de teintes variables et souvent très vives, et l'autre toujours incolore, forme un des caractères les plus remarquables de la diffraction intérieure. On l'observe, non seulement quand, la lumière étant presque complètement polarisée, l'image la plus faible est presque invisible, ce qui pourrait laisser des doutes, mais aussi dans les cas où, la déviation et la polarisation étant moindres, cette image conserve une assez grande intensité.

Lorsque l'image la plus forte est vivement colorée, l'image faible paraît souvent teintée de la nuance complémentaire. Ainsi, avec l'or, l'image forte étant d'un rouge pur, l'image faible paraît un peu verdâtre. Mais c'est là un effet de contraste physiologique ; il suffit en effet d'éteindre l'image intense et colorée au moyen d'un nicol, pour reconnaître que l'autre image est tout à fait blanche.

Lorsque le bord de l'écran est un peu irrégulier, le

phénomène est moins net, mais l'image faible est toujours bien moins colorée que sa voisine.

*Polarisation des divers rayons simples.* — De ce qui précède, il résulte évidemment que, si l'on emploie des rayons incidents homogènes, les rayons diffractés seront polarisés dans des proportions variables, selon la couleur de la lumière employée, les plus fortement polarisés étant ceux qui correspondent à la teinte que prendrait la lumière diffractée si la lumière incidente était blanche. C'est ce que montrent en effet les mesures polarimétriques.

Voici, par exemple, des mesures faites avec une lame de cuivre qui donnait une teinte rouge-orangé lavée de blanc, la déviation étant de 30°.

| Couleur des rayons incidents. | $\frac{i'}{i}$. |
|---|---|
| Rouge | 0,022 |
| Jaune-orangé | 0,041 |
| Vert | 0,093 |
| Bleu | 0,150 |

Des observations spectroscopiques, faites au moyen de l'appareil précédemment décrit, ont montré que la polarisation existe dans tout le spectre, et varie d'une extrémité à l'autre, d'une manière continue.

*Autre différence des deux composantes principales.* — Lorsque le bord de l'écran présente de très légères irrégularités, ce qui arrive fréquemment, on remarque que les deux images en sont affectées d'une manière très inégale. L'image polarisée perpendiculairement au bord est très régulière, continue, et d'un éclat uniforme ; l'autre image est, au contraire, plus ou moins inégale et interrompue. Mais ces défauts de l'image sont surtout sensibles lorsqu'on fait usage de l'appareil spectral, suivi d'un analyseur. Les deux spectres correspondant aux deux composantes principales étant l'un au-dessus de l'autre, le plus intense est souvent sillonné de nombreuses raies ou bandes lon-

gitudinales, indiquant des défauts d'uniformité du bord de l'écran ; l'autre, au contraire, est tout à fait uniforme ; la différence est très frappante. Elle n'est pas due à la différence d'éclat des deux spectres, car elle subsiste lorsque, en employant de la lumière incidente polarisée dans un azimut convenable, on rend les intensités égales. Ainsi la composante polarisée perpendiculairement au bord, qui est insensible aux actions qui produisent la coloration, est aussi insensible, ou beaucoup moins sensible, aux très petites inégalités que peut présenter le bord de l'écran.

## V.

### DIFFRACTION INTÉRIEURE. LUMIÈRE INCIDENTE POLARISÉE.

Les rayons incidents, avant d'arriver à le lentille de projection, traversent un nicol muni d'un cercle gradué et fixé à l'appareil. Lorsque les rayons incidents sont polarisés, soit parallèlement, soit perpendiculairement au bord de l'écran, les rayons diffractés sont polarisés de même, et d'une manière complète lorsque le bord de l'écran est bien régulier.

Quant aux caractères que présentent ces rayons, ils sont nécessairement les mêmes que ceux que présentent les composantes principales, dans les expériences faites avec la lumière naturelle, puisque cette lumière peut toujours être regardée comme formée par la superposition de deux rayons indépendants, polarisés, l'un parallèlement, l'autre perpendiculairement au bord de l'écran. Ainsi, le plan de polarisation des rayons incidents étant parallèle au bord de l'écran, la lumière diffractée est intense et présente les colorations vives et variées que nous avons décrites précédemment. Au contraire, les rayons incidents étant polarisés perpendiculairement au bord, la lumière diffractée est parfaitement blanche, et son intensité est très petite quand les conditions de l'expérience sont celles qui donne-

raient, avec la lumière incidente naturelle, une forte polarisation (¹).

Soit $i$ l'intensité de la lumière diffractée, dans des conditions déterminées, quand la lumière incidente est polarisée parallèlement au bord de l'écran, et possède une intensité égale à l'unité; soit $i'$ la même quantité, quand la lumière incidente est polarisée perpendiculairement au bord de l'écran, tout le reste demeurant de même; le rapport $\frac{i'}{i}$ n'est autre que celui que nous avons déjà étudié avec la lumière naturelle. Supposons maintenant que la lumière incidente soit polarisée dans un plan faisant avec le bord de l'écran l'angle $a$; la composante de la lumière incidente polarisée parallèlement au bord aura pour intensité $\cos^2 a$, et la composante correspondante de la lumière diffractée aura pour intensité $i\cos^2 a$. On voit de même que l'autre composante de la lumière diffractée aura pour intensité $i'\sin^2 a$; le rapport des intensités des composantes principales sera donc $\frac{i'}{i}\operatorname{tang}^2 a$. Comme $\frac{i'}{i}$ est connu, nous pouvons déterminer ce rapport dans tous les cas.

On peut aussi, par cette méthode, mesurer $\frac{i'}{i}$ et contrôler les résultats obtenus précédemment; il suffit de déterminer la position du nicol polariseur qui donne le même éclat aux deux composantes principales. On obtient ainsi, comme on devait s'y attendre, des résultats qui concordent avec ceux de la première méthode, qui est d'une application plus aisée.

*Rotation du plan de polarisation.* — Il résulte de ce

(¹) Il en résulte que la diffraction intérieure peut jouer le rôle d'un analyseur. On peut le montrer par une expérience assez curieuse. On fait passer les rayons incidents à travers un nicol suivi d'un quartz parallèle à l'axe, et on place le prisme à vision directe dans le corps du microscope. Le spectre se montre sillonné des franges de Fizeau et Foucault, produites sans analyseur, la diffraction en tenant lieu.

qui précède que, si les deux composantes principales ne prennent pas de différence de marche du fait de la diffraction, la lumière diffractée sera polarisée rectilignement dans un plan faisant avec le bord de l'écran un angle $a'$ donné par l'équation $\text{tang}^2 a' = \frac{i'}{i} \text{tang}^2 a$. Comme on a $\frac{i'}{i} < 1$, il vient $a' < a$. Ainsi le plan de polarisation se rapproche, par la diffraction, du bord de l'écran, et s'éloigne du plan de diffraction. Comme $\frac{i'}{i}$ est généralement très petit, le plan de polarisation des rayons diffractés est presque parallèle au bord de l'écran, à moins que le plan de polarisation des rayons incidents ne soit presque perpendiculaire à ce bord.

C'est ainsi que les choses se passent, d'une manière approchée, avec des bords très tranchants. Mais, en général, la lumière diffractée est polarisée elliptiquement, ce qui montre que les composantes principales prennent, du fait de la diffraction, une différence de marche dont nous allons nous occuper.

*Différence de marche des composantes principales.* — Nous allons d'abord déterminer la valeur absolue de cette différence de marche, puis nous chercherons quelle est celle des composantes qui prend l'avance.

L'oculaire du microscope est muni de son analyseur biréfringent, dont la section principale est rendue perpendiculaire au bord de l'écran. Les deux images ont des intensités respectivement proportionnelles à celles des composantes principales. On tourne le nicol polariseur jusqu'à ce que les deux images soient égales; c'est évidemment dans ces conditions que la différence de marche des deux composantes produira l'ellipticité la plus marquée.

Cela fait, on peut employer deux méthodes :

1° On place entre l'oculaire et le prisme biréfringent un compensateur à teinte plate, de Soleil, et l'on rétablit la

polarisation rectiligne en faisant marcher une des lames de l'appareil; le prisme biréfringent montre quand ce résultat est atteint. Ce moyen est exact, mais d'une application assez difficile.

2° On n'emploie aucun compensateur, et l'on se borne à étudier les variations d'intensité des images, en faisant tourner l'analyseur biréfringent. Si les deux images ne varient pas d'intensité, la polarisation est circulaire, et la différence de marche égale à $\frac{\lambda}{4}$; si l'une des images s'éteint pour une certaine position, la différence de marche est zéro ou $\frac{\lambda}{2}$, ce que l'on distingue en considérant de quel côté de la verticale, par rapport à l'observateur, est le plan de polarisation de la lumière diffractée. Si c'est du même côté que le plan de polarisation des rayons incidents, la différence de marche est nulle; dans le cas contraire, la différence de marche est $\frac{\lambda}{2}$ (1).

Enfin on trouve en général que les images varient d'intensité, mais sans s'éteindre; le rapport de leurs intensités passe seulement par un minimum. On évalue la valeur de ce rapport à ce moment, et l'on en tire la valeur approchée de la différence de marche, en tenant compte aussi, comme précédemment, de l'azimut de polarisation partielle des rayons diffractés.

Cette méthode, suffisamment précise pour le genre de phénomènes dont il s'agit, a été le plus souvent employée; on a fait usage en général de lumière jaune.

La différence de marche est toujours insensible tant que la déviation est très petite; elle s'accroît d'une manière continue avec la déviation. Avec un tranchant très fin, la différence de marche est insensible tant que la déviation ne dépasse pas 45°, et elle demeure toujours assez petite, et

(1) On se souvient que le bord de l'écran est vertical.

bien inférieure à $\frac{\lambda}{4}$. Avec un pareil tranchant, la lumière diffractée a donc toujours sensiblement la polarisation rectiligne, surtout avec l'acier qui donne des arêtes très fines.

Avec un bord arrondi, la différence de marche est plus grande; elle augmente rapidement avec la déviation, atteint la valeur $\frac{\lambda}{4}$, et la dépasse un peu avec certains métaux, sans arriver à $\frac{\lambda}{2}$.

Avec l'argent, le cuivre, l'or, le laiton, le métal des miroirs et le bronze d'aluminium, on atteint $\frac{\lambda}{4}$ vers 40° ou 45°; la différence de marche croît ensuite très lentement jusqu'à la limite des expériences, tout en restant plus voisine de $\frac{\lambda}{4}$ que de $\frac{\lambda}{2}$.

Avec le zinc, l'aluminium, le platine et l'acier, on n'atteint pas tout à fait la valeur $\frac{\lambda}{4}$, tout en s'en approchant beaucoup.

Ainsi, avec une déviation suffisante, on peut avec tous les métaux avoir de la lumière polarisée circulairement, soit exactement, soit d'une manière approchée.

*Sens de la différence de marche.* — On peut le déterminer au moyen du compensateur de Soleil, dont il vient d'être question. Mais il est plus commode de faire usage d'une autre méthode.

Il est facile de voir que le sens de la différence de marche reste le même, la déviation variant de 0° à sa limite supérieure; en effet, le phénomène étant évidemment continu, la différence de marche ne pourrait changer de sens qu'en repassant par la valeur zéro, ce qui n'a pas lieu. Il suffit donc d'en déterminer le sens pour la déviation qui donne la différence de marche $\frac{\lambda}{4}$.

Pour cela, on dispose après l'oculaire un parallélépipède de Fresnel, dont le plan d'incidence est perpendiculaire au bord de l'écran, suivi d'un analyseur. La lumière diffractée reprend la polarisation rectiligne en traversant le parallélépipède, et l'on constate, en comparant l'azimut de la polarisation rétablie avec l'azimut de polarisation des rayons incidents, que le parallélépipède a détruit la différence de marche produite par la diffraction. Comme dans le parallélépipède, c'est le rayon polarisé dans le plan d'incidence qui prend un retard de $\frac{\lambda}{4}$, il en résulte que, *dans la diffraction intérieure, la composante qui prend l'avance est celle qui est polarisée perpendiculairement au bord de l'écran, ou parallèlement au plan de diffraction.*

On peut aussi faire usage d'un petit miroir métallique, que l'on dispose parallèlement au bord de l'écran, de telle sorte que les rayons diffractés se réfléchissent sur le miroir avant d'arriver au microscope. En faisant varier l'incidence sur le miroir, on trouve une position pour laquelle la polarisation rectiligne est rétablie. La comparaison des azimuts montre que le miroir a détruit l'effet de la diffraction. Ainsi, la réflexion métallique produit un effet de sens contraire à celui de la diffraction, le plan d'incidence et le plan de diffraction étant parallèles. On en tire la même conclusion que précédemment.

## VI.

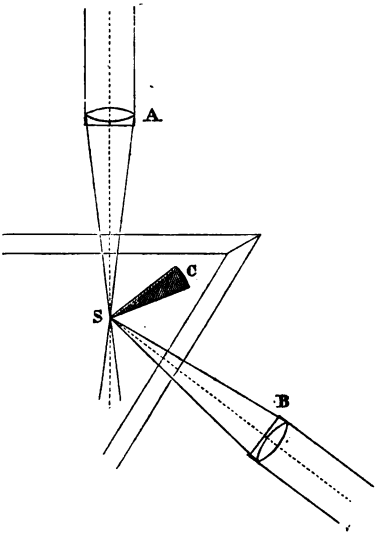
### DIFFRACTION INTÉRIEURE DANS DES MILIEUX AUTRES QUE L'AIR.

Il était intéressant d'étudier ces phénomènes dans des milieux plus ou moins réfringents. Pour cela, on fait usage de liquides divers, dans lesquels l'écran est immergé.

Le liquide est contenu dans une auge de forme prismatique, formée par des glaces à faces parallèles (*fig.* 2).

L'écran SC est placé dans cette auge, et la lentille de projection A ainsi que l'objectif B du microscope sont au dehors. L'expérience est disposée de telle sorte que les rayons incidents sont sensiblement normaux à la face d'entrée, et que les rayons diffractés, dans la direction où on les

Fig. 2.




étudie, sont de même normaux à la face de sortie. Deux auges ont été employées, permettant d'observer des rayons déviés de 60° et de 90°. L'expérience se fait d'ailleurs comme dans l'air : la distance focale des lentilles A et B se trouve seulement un peu augmentée, et nécessite une mise au point différente.

On a fait usage des liquides suivants : eau, alcool, chloroforme, sulfure de carbone.

Les phénomènes généraux sont les mêmes que dans l'air; la polarisation est la même, au moins aussi marquée. La lumière est en général colorée, la composante polarisée

perpendiculairement au bord étant blanche, comme dans l'air.

Mais, si l'on compare les effets produits par un même écran dans l'air et dans divers milieux, on constate des différences remarquables, surtout pour la coloration des rayons diffractés. Soit, par exemple, un écran d'argent à bord très fin, qui donne dans l'air une faible coloration jaune vert. Marquons exactement le point de la lame où se fait l'expérience, pour éviter les erreurs qui pourraient provenir de l'inégalité du tranchant, et faisons l'expérience avec une auge pleine d'eau, la déviation étant la même. Nous constaterons que la coloration a passé au jaune-orangé assez vif. Il en sera de même dans l'alcool. Avec le chloroforme, plus réfringent, la teinte sera orangé-rouge très vif. Enfin, avec le sulfure de carbone, encore plus réfringent, la lumière sera d'un rouge presque pur.

En même temps, la polarisation aura un peu augmenté. La lame, sortie du bain et séchée sans y toucher, donne dans l'air le même effet qu'avant l'expérience ; aussi il ne s'agit pas d'une altération superficielle du métal.

On remarquera que les effets obtenus en employant des milieux de plus en plus réfringents auraient pu être obtenus dans l'air, en travaillant le bord de manière à le rendre de plus en plus arrondi. Ainsi l'*accroissement d'indice du milieu ambiant agit comme le ferait un accroissement d'épaisseur du bord de l'écran.*

Cet énoncé est aussi applicable aux autres phénomènes, par exemple à l'intensité lumineuse. Une lame à bord fortement arrondi, qui donne dans l'air une lumière rouge, ne donne plus de lumière diffractée dans le sulfure de carbone, comme si l'on avait encore accru l'épaisseur du bord.

Les autres métaux se comportent de même. Les métaux colorés (cuivre, or, laiton) accusent de plus en plus leurs teintes orangé ou rouge. Quant aux métaux, tels que l'acier et le platine, qui ne donnent dans l'air

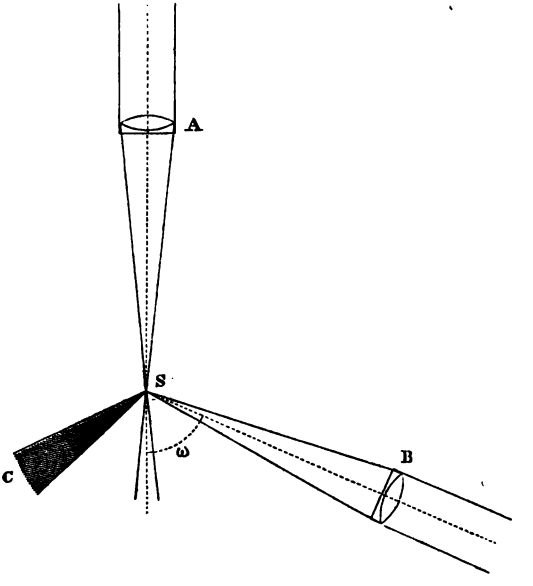
que de la lumière blanche, ou à peine teintée de jaune quand l'épaisseur du bord s'accroît, ils se comportent de même dans les milieux réfringents, et ne donnent jamais qu'une lumière blanche ou un peu jaunâtre. La loi énoncée pour l'argent est donc générale (1).

## VII.

### DIFFRACTION EXTÉRIEURE A L'OMBRE GÉOMÉTRIQUE.

Pour étudier la diffraction extérieure, on dispose l'expérience comme l'indique la *fig.* 3 (CS, écran, A, lentille

Fig. 3.




de projection, B, objectif du microscope). On voit dans le champ du microscope une ligne lumineuse formée à la fois

(1) On a profité de cet appareil pour examiner l'effet d'un dépôt électrolytique très mince, sur le bord de l'écran. L'auge est remplie d'une solution étendue et presque incolore de sulfate de cuivre, et l'écran est

par la lumière déviée par la diffraction et par les rayons réfléchis sur le bord de l'écran.

Dans les expériences précédentes, la lumière diffractée était pure de tout mélange avec la lumière réfléchie. Il n'en est plus de même ici, et les propriétés caractéristiques de la lumière diffractée en sont plus ou moins atténuées. On doit donc s'attacher à réduire autant que possible la quantité de lumière réfléchie et à étudier les phénomènes qui s'écartent d'une manière marquée de ceux que produirait la réflexion, agissant suivant ses lois ordinaires. Ces phénomènes devront être attribués, soit à la diffraction proprement dite, soit aux particularités que présente la réflexion quand elle se fait sur une arête très étroite, ce qu'il sera le plus souvent impossible de distinguer, même au point de vue théorique.

La position de l'écran doit toujours être telle que l'observateur ne puisse pas recevoir la lumière réfléchie sur les faces du biseau qui forme le bord de l'écran. On supposera, pour fixer les idées, que l'écran est disposé de manière à être également incliné sur les rayons incidents et sur les rayons diffractés que l'on examine, ce qui est en général la position la plus commode pour les expériences.

La lumière réfléchie doit être d'autant plus intense que le bord est plus épais, et l'expérience montre en effet que l'éclat de la ligne lumineuse augmente rapidement quand on arrondit le bord, mais que les bords les plus fins donnent les phénomènes les plus caractéristiques et les plus différents de la réflexion ordinaire. On doit donc s'attacher, bien plus encore que dans les expériences précédentes, à employer des écrans à bords extrêmement fins et réguliers, ce qui ne peut guère être obtenu qu'avec les

---

de platine; il donne de la lumière blanche. En fermant le circuit, on voit aussitôt la teinte passer au rouge caractéristique du cuivre. Le dépôt qui produit cet effet est assez mince pour changer à peine la couleur du platine.

meilleurs aciers. Aussi les expériences faites avec ce métal sont-elles de beaucoup les plus satisfaisantes.

*Intensité.* — On l'évalue par simple estimation, en faisant varier la déviation $\omega$. Avec un tranchant très fin l'éclat de la ligne lumineuse est très grand quand la déviation est très petite. Celle-ci augmentant, l'éclat diminue, d'abord très rapidement, puis de moins en moins vite, et finit, au delà de 90°, par ne plus varier d'une manière bien appréciable. Pour une déviation de 160°, limite des expériences, l'éclat n'est plus qu'une petite fraction, peut-être quelques centièmes, de celui qu'on observe vers 20° ou 30°.

Il convient de rapprocher ces résultats de ceux que donnerait la réflexion seule, agissant suivant ses lois ordinaires. On voit aisément que l'éclat de la ligne lumineuse, c'est-à-dire la quantité de lumière contenue dans l'unité de longueur de cette ligne, serait proportionnel à $R \sin \frac{\omega}{2}$, en désignant par R le pouvoir réflecteur du métal pour l'incidence de l'expérience. Ainsi, si la réflexion agissait seule, l'éclat serait nul pour une déviation nulle, et il croîtrait d'une manière continue jusqu'à la limite des expériences, la petite diminution du facteur R ne pouvant compenser l'accroissement de $\sin \frac{\omega}{2}$. Comme les choses se passent, en réalité, d'une manière tout opposée, nous en conclurons que la lumière réfléchie ne joue qu'un rôle très secondaire dans les effets produits par un bord très fin, au moins tant que la déviation ne dépasse pas 90°, ce qui sera confirmé par d'autres expériences.

Avec un bord arrondi, la diffraction est encore prépondérante pour de petites déviations, et l'éclat de la ligne lumineuse diminue d'abord quand la déviation augmente, puis il passe par un minimum, et augmente ensuite graduellement, la réflexion devenant prépondérante. L'intensité de la lumière est alors, pour de grandes déviations,

beaucoup plus grande que celle que donne un bord très fin, et probablement proportionnelle à l'épaisseur du bord.

*Comparaison des deux genres de diffraction.* — Il était naturel de chercher à comparer les intensités lumineuses fournies par la diffraction intérieure et la diffraction extérieure. Pour cela, on a employé une méthode de comparaison directe. Deux lames à bord très fin, du même métal, et travaillées de la même manière, sont placées sur l'appareil et disposées sur le même plan, leurs tranchants étant en regard et à une distance de $0^m,0005$ environ. Elles sont disposées de telle sorte que, dans une direction donnée, l'une produise la diffraction extérieure et l'autre la diffraction intérieure. Les deux lignes lumineuses sont visibles ensemble dans le champ du microscope; on estime leur égalité ou leur différence en faisant varier la déviation (1).

La lumière incidente est naturelle.

Avec des tranchants d'acier très fins, les deux lignes lumineuses ont sensiblement même éclat tant que la déviation ne dépasse pas 80° environ, plus ou moins, suivant la perfection du tranchant. Dans cet intervalle, leur éclat varie considérablement, surtout pour les petites déviations, mais il varie de la même manière pour les deux images. Au delà de 80° la diffraction extérieure prend peu à peu l'avantage, et vers 140° la différence est assez marquée.

Il en est de même avec les autres métaux, mais, les tranchants étant moins fins qu'avec l'acier, la diffraction extérieure (ou la réflexion sur le bord) prend plus vite l'avantage.

Avec les bords arrondis, il y a encore égalité pour de très petites déviations; mais la lumière renvoyée à l'extérieur de l'ombre l'emporte de beaucoup dès que la dévia-

(1) On supprime la lentille de projection, de manière que les deux lames soient placées dans un champ lumineux uniforme. Il faut éviter avec soin que les rayons réfléchis sur une lame viennent éclairer l'autre (*voir* p. 153, en note).

tion dépasse 20° ou 30°. A la limite des expériences, les intensités ne sont plus comparables.

Cette expérience exige que les deux lames soient identiques. On peut s'en assurer en intervertissant les rôles des deux lames, ce qui ne doit rien changer au rapport des intensités.

Ainsi, *avec des bords très tranchants, les deux genres de diffraction donnent des quantités égales de lumière, pour une même déviation, la lumière incidente étant naturelle.* C'est une loi limite, qui conviendrait sans doute rigoureusement à des arêtes formées d'un angle dièdre parfait; on s'en approche beaucoup avec les soins convenables. Avec un bord arrondi, la lumière réfléchie vient se joindre à la lumière diffractée, dès que la déviation n'est pas très petite, et les phénomènes ne sont plus comparables.

*Polarisation.* — La lumière incidente étant naturelle, la lumière diffractée extérieurement ou réfléchie par le bord est partiellement polarisée dans un plan perpendiculaire au bord de l'écran, c'est-à-dire parallèlement au plan de diffraction. On étudie ce phénomène en déterminant le rapport des composantes principales, par la même méthode que pour la diffraction intérieure.

La polarisation est toujours nulle quand la déviation est très petite. Avec un tranchant très fin, elle atteint son maximum vers 30° ou 40°, puis décroît lentement jusqu'à la limite des expériences.

Avec un tranchant d'acier très fin, dans des conditions exceptionnellement bonnes, la polarisation est presque complète à son maximum; le rapport des deux composantes approche beaucoup de $\frac{1}{100}$. Avec un tranchant moins bien réussi, on obtient assez aisément un rapport de $\frac{1}{50}$; cette valeur peut arriver à $\frac{1}{20}$ ou à $\frac{1}{10}$ avec un bord médiocrement fin ou un peu irrégulier.

Les autres métaux donnent des résultats du même genre;

la polarisation est d'autant plus complète que le métal se prête mieux au travail de l'aiguisage. Avec le métal des miroirs, le bronze d'aluminium, le zinc, on obtient des rapports voisins de $\frac{1}{20}$; avec l'argent, le cuivre, le laiton, le plomb, l'aluminium, on peut arriver à $\frac{1}{10}$.

Dans tous les cas, cette polarisation est de même sens que celle que produirait la simple réflexion sur le bord de la lame, mais elle est beaucoup plus forte. On sait en effet que, avec les métaux, le rapport des intensités des composantes principales dans la réflexion ne descend guère au-dessous de $\frac{2}{3}$, et n'atteint pas $\frac{1}{2}$ dans les circonstances les plus favorables. Nous pouvons donc conclure que *la diffraction extérieure polarise la lumière perpendiculairement au bord de l'écran et produit ainsi un effet complémentaire de celui de la diffraction intérieure.*

Un examen attentif montre que l'image la plus faible, dans ces expériences, est discontinue, formée de points isolés ou de parties d'éclat très différent, surtout avec des bords très fins. Cette circonstance montre que les irrégularités inévitables du bord sont en grande partie la cause de l'intensité que possède encore cette composante de la lumière diffractée, et fait supposer que la polarisation serait beaucoup plus complète si le bord était tout à fait régulier.

A la limite des expériences, pour une déviation de 160°, la polarisation est encore assez marquée avec un tranchant d'acier très fin; le rapport des composantes peut atteindre $\frac{1}{5}$ ou même $\frac{1}{10}$. Dans cette expérience, les rayons incidents viennent se réfléchir sur le bord de l'écran, et reviennent presque dans leur direction primitive. Dans ces conditions, la réflexion ordinaire ne donnerait pas de polarisation appréciable, tandis que la diffraction, ou, si l'on veut, la réflexion sur une surface très étroite, produit une polarisation marquée.

On peut mettre mieux encore ce fait en évidence par

l'expérience suivante : une lame d'acier à tranchant très fin est placée horizontalement, et l'on fait réfléchir la lumière naturelle sur le tranchant; cette lumière est ensuite reçue dans le microscope. Le tranchant est ainsi placé dans le plan qui contient le rayon incident et le rayon réfléchi. Dans ces conditions, la réflexion ordinaire donnerait une polarisation partielle dans le plan d'incidence, et c'est ce qui arrive en effet lorsque le tranchant n'est pas très fin et très régulier. Mais, avec un tranchant très parfait, la polarisation est perpendiculaire au plan d'incidence, c'est-à-dire perpendiculaire au tranchant; et le rapport des composantes principales peut aller jusqu'à $\frac{1}{6}$. Ainsi l'action particulière qu'exerce une surface réfléchissante très étroite, qui tend à polariser la lumière perpendiculairement à la longueur de cette surface, peut aller jusqu'à changer entièrement le sens de l'action polarisatrice ordinaire de la réflexion (1).

Tout ce qui précède se rapporte à des tranchants très fins. Avec des bords arrondis, la polarisation est beaucoup moindre, et se rapproche d'autant plus des phénomènes ordinaires de la réflexion que le bord est plus arrondi; il serait intéressant d'étudier cette transition d'une manière plus précise, en employant des fils métalliques très fins.

*Lumière incidente polarisée.* — Les phénomènes produits par la lumière naturelle permettent de prévoir les intensités des composantes principales, quand la lumière incidente est polarisée. Quant à la différence de marche de ces composantes, elle est de même sens que pour la réflexion, mais plus petite, à déviation égale, pour les bords très tranchants. Ainsi, avec des tranchants d'acier, on a obtenu la différence de marche $\frac{\lambda}{4}$ pour des déviations de 80° à 90°, ce qui correspondrait, s'il s'agissait d'une simple ré-

(1) Ces deux dernières expériences sont difficiles à bien réussir, en raison de la grande perfection qu'elles exigent dans le tranchant.

flexion, à l'incidence de 50° ou 45°. Ce phénomène a été peu étudié, en raison de la difficulté d'obtenir des tranchants extrêmement fins et d'une régularité suffisante.

## VIII.

### RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

On sait que Fresnel et d'autres physiciens ont établi, par de nombreuses expériences, que les phénomènes de diffraction produits par un écran rectiligne ne dépendent ni de la polarisation des rayons incidents, ni de l'épaisseur du bord, ni de la substance de l'écran. Cette loi n'avait été établie que pour de petites déviations, les seules que permette d'étudier la méthode ordinaire. Nous avons retrouvé les mêmes résultats, mais seulement pour de petites déviations; lorsque celles-ci dépassent quelques degrés, cette loi limite cesse d'être exacte, et le phénomène prend des caractères bien différents.

Tout d'abord, on remarque que les deux genres de diffraction intérieure et extérieure produisent des phénomènes de polarisation extrêmement marqués, mais dans deux sens rectangulaires, de telle sorte que, lorsqu'un rayon lumineux est diffracté par un écran à bord tranchant, les vibrations polarisées parallèlement au bord pénètrent dans l'ombre, tandis que les vibrations polarisées perpendiculairement au bord sont rejetées du côté opposé.

Les effets complémentaires des deux genres de diffraction expliquent jusqu'à un certain point la faiblesse relative de la polarisation que produisent les réseaux, et sa variabilité. En effet, dans les conditions les plus simples, un réseau est formé d'une suite d'intervalles opaques et transparents, et la lumière diffractée peut être regardée comme formée par la superposition des rayons diffractés par les bords des intervalles opaques. Mais, dans une direction déterminée, ces bords produisent alternativement la

diffraction intérieure et la diffraction extérieure. Ces deux effets se neutralisant sensiblement au point de vue de la polarisation, la lumière diffractée sera faiblement polarisée et dans un sens variable, selon que l'un ou l'autre des deux genres de diffraction sera favorisé par quelque circonstance secondaire.

Nous avons vu que la diffraction intérieure produit des colorations vives et variées, qui dépendent essentiellement de la nature du métal qui forme l'écran; l'intensité de la lumière diffractée est aussi fort différente avec les divers métaux. Ces phénomènes montrent évidemment que la substance de l'écran entre en relation avec le mouvement lumineux, et l'étude de cette relation présente un intérêt manifeste au point de vue de l'Optique générale.

La première idée qui se présente à l'esprit, c'est que le passage des rayons, par transparence ou par réfraction, à travers les portions les plus minces de l'arête, peut jouer un rôle important dans ces phénomènes; mais cette hypothèse paraît devoir être rejetée. On sait en effet que l'or, l'argent et les autres métaux, ne laissent passer un peu de lumière que sous une épaisseur extrêmement faible, de $\frac{1^{mm}}{10000}$ environ; il n'est pas vraisemblable que l'aiguisage d'une lame permette d'obtenir un tranchant aussi fin, et, d'ailleurs, les bords arrondis sont assurément beaucoup plus épais. De plus, on sait que la lumière transmise par les métaux présente, en général, une teinte complémentaire de la couleur superficielle du métal; ainsi l'or et le cuivre en couches minces laissent passer de la lumière verte. Au contraire, ces deux métaux donnent, par la diffraction intérieure, de la lumière fortement colorée en rouge, et, d'une manière générale, chaque métal fait dominer sa couleur superficielle. Enfin, si la diffraction intérieure polarise la lumière dans le même sens que le ferait la réfraction, on doit se souvenir que cette polarisation est

hors de toute proportion avec celle que produit la réfraction dans les circonstances les plus favorables.

La relation qui s'établit entre le métal et le mouvement lumineux paraît devoir être plutôt rapprochée des phénomènes de la réflexion. Pendant que les rayons contournent le bord de l'écran, il paraît probable que le métal absorbe une certaine partie du mouvement vibratoire avec lequel il est en contact, la portion non absorbée continuant sa route et arrivant à l'observateur. L'expérience montre que cette absorption doit être d'autant plus grande que le pouvoir réflecteur du métal est moindre, ce qui était assez vraisemblable *a priori*. Nous avons vu en effet que les métaux se trouvent rangés, au point de vue de l'intensité lumineuse, à peu près dans l'ordre de leurs pouvoirs réflecteurs; de plus, pour un même métal, la teinte dominante répond à la couleur superficielle du métal, c'est-à-dire aux rayons pour lesquels il possède le plus grand pouvoir réflecteur. Plus le chemin parcouru par la lumière au contact du métal sera grand, plus cette absorption élective sera prolongée et efficace; on comprend ainsi pourquoi ces colorations sont d'autant plus pures que le bord est plus arrondi et la déviation plus grande.

Mais ce n'est là qu'une partie des phénomènes de coloration que produit la diffraction intérieure. Nous avons aussi constaté la prédominance finale des rayons de grande longueur d'onde, et les alternances de teintes variables avec la déviation, qui sont probablement produites par un mécanisme interférentiel, que nous ne pouvons préciser actuellement. La théorie aurait aussi à expliquer pourquoi ces effets sont très marqués avec les métaux de grand pouvoir réflecteur (argent), et très peu sensibles avec les métaux de faible pouvoir réflecteur (acier, etc.).

Nous avons reconnu que, dans un milieu réfringent, les phénomènes se modifient comme si, dans l'air, on augmentait l'épaisseur du bord. Cette circonstance semble indi-

quer que l'élément essentiel est ici le rapport de l'épaisseur ou du rayon de courbure avec la longueur d'onde; celle-ci étant moindre dans un milieu réfringent, l'effet produit serait le même que si, dans l'air, l'autre terme du rapport était augmenté.

Il est très remarquable que la composante polarisée perpendiculairement au bord de l'écran, c'est-à-dire perpendiculairement à la surface du métal, échappe à ces diverses causes de coloration, et demeure parfaitement blanche, tout en faisant, en apparence, le même trajet que l'autre composante. La réflexion nous montre un phénomène analogue, mais bien moins marqué, la composante polarisée perpendiculairement à la surface du métal n'étant pas blanche, mais seulement moins colorée que l'autre composante, qui est loin d'ailleurs d'atteindre la pureté de teinte que lui donne la diffraction intérieure.

Nous avons vu aussi qu'une autre différence se manifeste quand le bord présente de très légères irrégularités, celles-ci étant beaucoup moins sensibles sur la composante polarisée perpendiculairement au métal. La réflexion nous montre encore quelque chose d'analogue (1).

Nous avons reconnu que les deux composantes principales prennent une différence de phase en subissant la diffraction intérieure, la composante polarisée perpendiculairement à la surface du métal prenant l'avance, contrairement à ce qui arrive dans la réflexion métallique (2).

On a quelquefois supposé, pour rendre compte de la différence de phase produite par la réflexion métallique, que les deux composantes principales pénètrent inégalement dans la masse métallique. Cette idée nous conduit ici à un

(1) FIZEAU, *Recherches sur plusieurs phénomènes relatifs à la polarisation de la lumière* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII).

(2) On se souvient que nous prenons pour point de départ le rayon direct, ce qui nous oblige à attribuer une différence de phase nulle à la réflexion sous l'incidence rasante.

rapprochement intéressant entre la réflexion et la diffraction intérieure. En ne considérant que la différence des chemins parcourus, on voit que, dans la réflexion, la composante qui prend du retard est celle qui pénètre le plus profondément dans le métal. Dans la diffraction intérieure, au contraire, cette composante, en contournant le bord, effectue un trajet moins long que celle qui se tient éloignée du métal et, par suite, doit prendre l'avance. Ainsi la diffraction intérieure et la réflexion doivent présenter des phénomènes opposés, quant au sens de la différence de marche, comme le montre l'expérience. Bien que les choses se passent sans doute moins simplement dans la réalité, on peut penser que l'opposition des effets produits par la réflexion et par la diffraction intérieure correspond, au fond, à une seule et même relation entre le métal et le mouvement lumineux.

Les théories de la polarisation par diffraction, données par Stokes et par d'autres auteurs, ne faisaient prévoir, ni les effets complémentaires des deux genres de diffraction, ni les phénomènes dépendant de la nature de l'écran, ni la différence de marche des composantes principales. Il semble donc, d'après tout ce qui précède, qu'un élément essentiel de la question avait été négligé, et que cet élément est précisément la relation qui s'établit entre le bord de l'écran et le mouvement lumineux. Il en résulte que la théorie de la diffraction doit être étudiée en même temps que la théorie de la réflexion métallique, et forme, en quelque sorte, une autre face du même problème, un des plus vastes et des plus difficiles de l'Optique actuelle.

# DE L'ACTION DU SULFATE DE POTASSE A TEMPÉRATURE ÉLEVÉE SUR LES PHOSPHATES MÉTALLIQUES;

PAR M. H. GRANDEAU.

## INTRODUCTION.

L'expérience qui a servi de point de départ à cette étude est due à M. Henri Debray; en voici la description, telle qu'elle se trouve dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (1) :

« L'alumine, l'oxyde magnétique de fer, l'oxyde vert d'urane peuvent être obtenus cristallisés par une méthode fondée sur la décomposition de certains phosphates par les sulfates alcalins à température très élevée. Si l'on calcine, en effet, un mélange de phosphate d'alumine, de fer ou d'urane avec trois ou quatre fois son poids de sulfate de potasse ou de soude, on obtient toujours du phosphate tribasique de potasse ou de soude, mélangé au sulfate en excès et l'oxyde à l'état de cristaux très nets. »

Si l'on répète l'expérience que M. H. Debray a imaginée avec du phosphate d'alumine et du sulfate de potasse, à des températures variant depuis la fusion de l'argent jusqu'aux limites extrêmes auxquelles on puisse atteindre sans altérer le creuset de platine qui sert aux opérations, on constate que les produits de la réaction ne sont pas les mêmes dans tous les cas. A la température la plus élevée (cas de l'expérience de M. Debray), on obtient toujours du corindon, et rien que du corindon. Au contraire, si l'on opère à une température voisine de la fusion de l'argent, il ne se produit pas un seul cristal d'alumine, mais bien un phosphate double d'alumine et de potasse.

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LII; 1861.

Ainsi, deux termes principaux dans cette réaction — phosphate double d'alumine et de potasse et alumine cristallisée — qui correspondent aux températures minima et maxima. Entre ces points extrêmes, le produit est un mélange des deux corps, mélange dans lequel la proportion de corindon est d'autant plus grande que la température a été elle-même plus élevée.

Les conditions de température étant bien définies par une série d'essais préliminaires, on était donc en possession d'une méthode permettant de produire à volonté soit le phosphate double, soit l'oxyde. Il m'a paru intéressant de rechercher si, en appliquant cette méthode aux phosphates des différentes bases, il était possible de donner naissance à des combinaisons cristallisées, de composition chimique analogue. En particulier, l'étude des phosphates des métaux rares, tels que glucinium, cérium, didyme, lanthane, etc., présentait un intérêt spécial, en raison des connaissances restreintes qu'on possède sur ces corps dans l'état actuel de la Science.

Ces recherches m'ont, en effet, conduit à la reproduction d'un assez grand nombre d'oxydes et de phosphates, dont plusieurs offrent une forme cristalline parfaitement nette.

Dans certains cas seulement, je ne suis pas arrivé à limiter exactement la réaction à basse température : le phosphate double s'est trouvé alors mélangé à un peu d'oxyde ou à des traces du phosphate primitif. L'examen microscopique semble donner de ce fait une explication satisfaisante. Chaque fois que l'analyse a décelé un mélange, j'ai constaté au microscope que les cristaux étaient en partie fondus : ce qui montre que le point précis de température auquel commence la formation du phosphate double est aussi celui auquel ce corps fond, en englobant une partie de la matière amorphe qui n'est pas encore entrée en réaction. Si, d'un autre côté, l'on active légèrement le feu

pour tenter de transformer toute la matière en phosphate double, une décomposition partielle a lieu aussitôt et produit une quantité appréciable d'oxyde cristallisé.

Quoi qu'il en soit, cette particularité, qui n'a d'ailleurs été observée que pour un petit nombre de substances, n'altère en rien le sens général de la réaction : elle n'a fait que compliquer un peu la partie analytique de ce travail en exigeant la répétition fréquente de dosages souvent assez délicats.

Je me propose d'exposer d'abord le mode expérimental suivi dans ces recherches, de donner un aperçu général des résultats et de passer ensuite à la description méthodique des produits obtenus.

Mais, auparavant, je veux adresser à M. Henri Debray l'expression de ma profonde gratitude : il a été pour moi le plus bienveillant des maîtres et n'a cessé de me prodiguer les conseils et les encouragements pendant tout le temps que j'ai travaillé dans son laboratoire. Qu'il me permette de lui faire agréer ici mes remercîments bien affectueusement dévoués.

## DESCRIPTION DE LA MÉTHODE.

Les premiers résultats, fournis par l'expérience précédente, tout en établissant les deux phases caractéristiques de l'action différente qu'exerce le sulfate de potasse en excès sur le phosphate d'alumine, indiquent clairement la marche à suivre pour les autres essais. Deux séries d'opérations sont nécessaires : l'une à une température relativement basse (fusion de l'argent, 800° à 1000°); l'autre à une température très élevée (1400° à 1500°).

Quelle que soit la réaction à effectuer, on fait un mélange aussi intime que possible du phosphate (1) et du

(1) De nombreux essais ayant démontré que les orthophosphates et les pyrophosphates se comportent de la même manière dans cette réac-

sulfate de potasse qu'on réduit en poudre fine dans un mortier. Les proportions de ce mélange (1 partie en poids de phosphate pour 20 à 25 parties de sulfate) ont été établies de façon qu'un très grand excès de sulfate de potasse, jouant le rôle de fondant, favorise au mieux la cristallisation du produit. Quand la masse a été rendue parfaitement homogène par des broyages successifs, elle est prête à servir aux expériences.

### 1° Expériences faites à la température minima (800° à 1000°).

Une grande nacelle de platine, renfermant environ 65$^{gr}$ du mélange, est introduite dans un tube de porcelaine émaillée : ce tube, placé dans un fourneau à réverbère, est chauffé avec du charbon de Paris. La durée de chaque chauffe a varié, suivant les cas, de trois à six heures : on avait soin d'activer de temps en temps le tirage à l'aide d'un soufflet.

Pour éviter la réduction du sulfate de potasse qui se produit assez facilement dans ces conditions et qui, en donnant naissance à du sulfure de potassium, est une cause de rapide détérioration du platine, on faisait passer pendant toute la durée de l'expérience un courant d'air sec. Quand l'opération touchait à sa fin, on fermait les ouvertures du fourneau pour supprimer le tirage et obtenir un refroidissement très lent de la masse fondue, précaution indispensable si l'on veut avoir une matière nettement cristallisée.

Le dispositif de ces expériences a permis de constater que la décomposition du sulfate de potasse en présence des phosphates se manifeste à une température assez basse : à peine le tube de porcelaine commençait-il à s'échauffer,

tion, j'ai employé indifféremment les uns et les autres. La nature et la préparation du phosphate employé seront du reste indiquées dans l'étude particulière consacrée à chacun d'eux.

qu'on percevait nettement à sa sortie l'odeur caractéristique de l'acide sulfureux.

### 2° Expériences faites à la température maxima (1400° à 1500°).

On opérait sur un poids de 300$^{gr}$ à 320$^{gr}$ du mélange, chauffé dans un creuset de platine, muni d'un couvercle et renfermé dans un creuset beaucoup plus grand en terre réfractaire : une couche d'alumine calcinée, intercalée entre la paroi extérieure du creuset de platine et la paroi interne du creuset de terre, empêchait tout contact. Enfin, pour éviter l'introduction de poussière de charbon qui, par son action réductrice, eût grandement nui au résultat de l'opération, on protégeait le tout par un couvercle en terre réfractaire.

Le creuset, ainsi disposé dans sa double enveloppe, était placé sur un fromage en terre réfractaire, au centre d'un des fourneaux à vent que H. Sainte-Claire Deville a fait construire au laboratoire de l'École Normale. Le tirage de ces fourneaux, activé par une haute cheminée, est parfait et peut être facilement réglé au moyen de registres. Le combustible employé était le charbon de cornue, qui a le double avantage de fournir une grande quantité de chaleur et de ne pas laisser de cendres. La durée moyenne de chaque chauffe était de sept à huit heures. On laissait refroidir lentement, en supprimant l'appel d'air par la fermeture des registres.

La masse retirée du creuset ou de la nacelle était débarrassée de l'excès de sulfate de potasse par des lavages réitérés à l'eau chaude; on jetait ensuite sur un filtre, et l'on continuait à laver à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide filtré ne donnât plus aucun précipité avec les sels de baryte. La partie insoluble était desséchée et renfermée dans un flacon bien sec pour être ensuite analysée.

## RÉSULTATS GÉNÉRAUX.

Un aperçu général des résultats servira à établir l'ordre dans lequel j'ai cru devoir présenter la description des composés que j'ai préparés.

D'un ensemble d'opérations qui ont porté sur les phosphates de dix-huit bases différentes, il résulte que ces phosphates peuvent être divisés en trois groupes distincts, si l'on prend pour point de départ de cette classification la nature chimique des corps fournis par leur décomposition en présence d'un excès de sulfate de potasse.

Le premier de ces groupes comprend les phosphates de chaux, magnésie, zinc et cadmium. Chauffés, soit dans la nacelle, soit dans le creuset, ces phosphates n'ont jamais donné naissance qu'à un seul produit : le phosphate double alcalin. A ce groupe se rattachent les phosphates de baryte et de strontiane, qui ne diffèrent que par le fait suivant : le phosphate double alcalin, qui résulte de la réaction avec le sulfate de potasse, est mélangé de sulfate de baryte ou de strontiane. Ce qu'explique suffisamment la grande stabilité des combinaisons que forment ces deux bases avec l'acide sulfurique.

Dans le deuxième groupe, se trouvent les phosphates qui produisent à la fois un phosphate double alcalin et un oxyde : ce sont les phosphates d'alumine, de glucine, de fer, de nickel, de cobalt et de cuivre. Une subdivision importante de ce groupe comprendra les phosphates de manganèse, chrome et urane, qui fournissent aussi un phosphate double alcalin et un oxyde cristallisé, et, de plus, un oxyde acidifiable qui se combine à la potasse mise en liberté par la décomposition du sulfate, en formant un sel : manganate, chromate, uranate.

Enfin, un troisième groupe réunira les phosphates de cérium, didyme et lanthane, qui, à aucune température,

ne se combinent à la potasse. Ils donnent un phosphate tribasique et un oxyde cristallisés.

Les deux derniers groupes sont ceux qui offrent le plus d'intérêt : leurs produits présentent une variété de couleur et une netteté de forme remarquables.

Tous les composés obtenus ont été examinés au microscope. Pour les poudres cristallines, cet examen a surtout servi à établir à première vue si l'on avait affaire à un mélange ou à une matière bien homogène. Pour l'étude des propriétés optiques des cristaux dont j'ai pu faire exécuter une coupe suivant une direction déterminée (1), M. des Cloizeaux a eu l'extrême obligeance de me prêter son savant concours ; je suis heureux de lui en témoigner ma vive et respectueuse reconnaissance.

## PROCÉDÉS ANALYTIQUES.

Les méthodes dites « par voie sèche » ont l'avantage de donner généralement naissance à des corps de formes cristallines bien nettes; mais il est souvent assez difficile d'obtenir ces corps exempts de toute matière étrangère, chimiquement purs. Au cas particulier, l'obligation d'employer un poids énorme de fondant et d'opérer dans un creuset de platine, que le couvercle ne protège pas toujours suffisamment contre l'introduction d'un peu d'alumine ou de poussière de charbon, a quelquefois altéré les résultats de l'expérience. Les poudres cristallines obtenues paraissaient parfaitement homogènes à l'œil nu, et cependant le microscope et l'analyse y décelaient la présence d'une proportion assez notable d'éléments étrangers : l'opération était à refaire. Cette imperfection, que je signale en passant, et qui existe dans la plupart des méthodes par voie sèche, peut, si l'on n'y prend pas garde, rendre très ardue la partie analytique des recherches, surtout quand il s'agit

(1) Ces coupes ont été très habilement exécutées par M. Werlein.

de phosphates. Mais, si l'on procède avec soin, en disposant convenablement le creuset dans son enveloppe et en conduisant le feu méthodiquement, sans exagérer les charges de charbon, pour ne pas déplacer le couvercle, la quantité d'impuretés qui se trouvent mélangées au produit est tout à fait négligeable.

Ce n'est donc qu'après s'être assuré de l'homogénéité de la matière obtenue qu'on la soumettait à l'analyse.

Les difficultés que présente la séparation des bases combinées à l'acide phosphorique m'ont obligé à varier le mode analytique presque pour chaque cas particulier. Je ne puis entrer ici dans les détails des procédés de dosage employés ; ils trouveront leur place au chapitre spécial consacré à chacun des phosphates. Je signalerai seulement la méthode au molybdate d'ammoniaque (Sonnenschein), qui est d'une application générale et qui m'a permis de contrôler d'une façon certaine les taux d'acide phosphorique obtenus d'autre part.

Quant au dosage de la potasse, je me suis servi avec succès du procédé de MM. Corenwinder et Contamine (1). Il consiste à précipiter directement la solution chlorhydrique du phosphate par le chlorure de platine, à évaporer au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, à enlever l'excédent de réactif par un mélange d'alcool et d'éther et à redissoudre dans l'eau bouillante le chloroplatinate de potasse resté insoluble. La solution de ce dernier sel est ensuite traitée à l'ébullition par le formiate de soude et le poids du platine ainsi réduit, lavé sur un filtre avec de l'eau légèrement acidulée et calciné, donne très exactement, par un calcul simple, la teneur en potasse.

Le grand avantage que présente cette méthode sur

(1) Voir *Bulletin de la Société industrielle du Nord.* Lille, 1879, et *Traité d'analyse des Matières agricoles.* L. Grandeau, 1883.

toutes les autres est de permettre de doser la potasse en présence de l'acide phosphorique dont l'élimination absolue est parfois impossible à réaliser. Les résultats sont toujours concordants et précis, à condition que l'on suive à la lettre les prescriptions de détail indiquées par les auteurs pour la réduction du chloroplatinate et le lavage du platine métallique.

En résumé, deux procédés analytiques, sur lesquels je ne reviendrai pas, ont été employés dans tous les cas: celui de Sonnenschein (molybdate d'ammoniaque) pour le dosage de l'acide phosphorique et celui de MM. Corenwinder et Contamine pour la détermination de la potasse. Les particularités de la marche suivie dans chaque analyse et la recherche du métal seront indiquées ultérieurement.

## PREMIER GROUPE.

**Phosphates de chaux, magnésie, zinc et cadmium auxquels on peut joindre les phosphates de baryte et de strontiane.**

*Caractère général du groupe.* — La réaction étudiée avec ces corps aux températures minima et maxima n'a jamais donné naissance qu'à un phosphate double alcalin dont la formule est représentée par $PhO^5$, 2MO, KO. Les phosphates de baryte et de strontiane fournissent de plus un peu de sulfate.

### I. — Phosphate de chaux et de potasse.

$PhO^5$, 2CaO, KO.

Les expériences ont été faites, soit avec du phosphate bibasique de chaux, soit avec du pyrophosphate, préparés à la manière ordinaire.

*Caractères cristallographiques.* — Le phosphate double est une poudre blanche formée par de petits cristaux dendritiques, dont certaines parties sont renflées et rendues claviformes par suite de la fusion.

*Analyse.* — La matière pesée est dissoute dans une quantité d'acide nitrique aussi faible que possible; la solution étendue d'eau, additionnée d'acide acétique et d'acétate de soude est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque qui en sépare la chaux. Dans la liqueur filtrée, on verse du mélange magnésien et de l'ammoniaque en excès, et on dose l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie.

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $PhO^5$, 2CaO, KO. |
| $PhO^5$..... | 40,73 | 40,42 | 40,81 |
| CaO..... | 32,09 | 32,10 | 32,18 |
| KO..... | 26,96 | 27,04 | 27,01 |
| | 99,78 | 99,56 | 100,00 |

**II. — Phosphate de magnésie et de potasse.**

$PhO^5$, 2MgO, KO.

On a opéré avec du pyrophosphate de magnésie provenant de la calcination du phosphate ammoniaco-magnésien.

*Caractères cristallographiques.* — Poudre blanche : cristaux aciculaires groupés et transparents. On distingue quelques rares cassures paraissant correspondre à des clivages perpendiculaires à l'axe principal.

*Analyse.* — La composition de ce phosphate a permis d'en effectuer l'analyse très simplement. La dissolution nitrique, étendue d'eau, est neutralisée à froid par un grand excès d'ammoniaque. On précipite de cette façon la totalité de l'acide phosphorique et de la magnésie, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. J'ai, en effet, vérifié pour chaque dosage que le liquide filtré ne renfermait plus trace de ces deux éléments, en essayant une partie de ce liquide avec le mélange magnésien et l'autre avec le phosphate de soude. La liqueur molybdique a d'ailleurs confirmé la teneur trouvée en acide phosphorique.

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $PhO^5$, 2MgO, KO. |
| $PhO^5$..... | 44,95 | 44,67 | 44,94 |
| MgO..... | 25,19 | 25,43 | 25,32 |
| KO..... | 29,58 | 29,72 | 29,74 |
| | 99,72 | 99,82 | 100,00 |

### III. — Phosphate de zinc et de potasse.

$PhO^5$, 2ZnO, KO.

Le phosphate qui a servi aux recherches était soit du pyrophosphate de zinc, obtenu en calcinant du phosphate ammoniaco-zincique, soit du phosphate tribasique préparé par l'action d'un sel de zinc sur un excès de phosphate de soude, produit gélatineux qui devient cristallin après plusieurs jours de repos dans une étuve à 70°.

*Caractères du phosphate double.* — Poudre blanche formée par de petits cristaux aciculaires groupés et assez irréguliers. Les faces de ces cristaux ne paraissent pas très nettes au microscope.

*Analyse.* — J'ai dosé séparément l'acide phosphorique et l'oxyde de zinc.

Pour la recherche de l'acide phosphorique, j'ai utilisé le procédé de M. Chancel (nitrate de bismuth); les résultats ont été les mêmes que ceux obtenus avec le molybdate d'ammoniaque.

Le zinc a été dosé à l'état d'oxyde par la méthode indiquée dans le *Traité d'analyse* de M. Chancel (1) : précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque en excès, filtration, calcination au rouge blanc du sulfure de zinc, et reprise du produit calciné par le carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce que le poids d'oxyde ne varie plus.

(1) Voir *Précis d'analyse chimique quantitative* de M. Chancel, p. 264; 1864.

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $PhO^5, 2ZnO, KO$. |
| $PhO^5$..... | 35,59 | 35,48 | 35,5 |
| ZnO..... | 40,60 | 40,84 | 41,0 |
| KO..... | 23,48 | 23,40 | 23,5 |
| | 99,67 | 99,72 | 100,0 |

**IV. — Phosphate de cadmium et de potasse.**

$PhO^5, 2CdO, KO$.

Le phosphate de cadmium primitif a été préparé par double décomposition (azotate de cadmium et phosphate d'ammoniaque).

*Caractères cristallographiques.* — Très petits cristaux aciculaires, blancs, dont quelques-uns sont groupés en masses sphéroïdales radiées ou étoilées, composées d'aiguilles extrêmement fines.

*Analyse.* — On dissout un poids connu du sel dans l'acide chlorhydrique et on précipite la dissolution acide étendue d'eau par un courant d'hydrogène sulfuré en chauffant de façon à rassembler le précipité de sulfure. Ce sulfure recueilli sur un filtre est lavé à l'eau chargée d'acide sulfhydrique et acidulée avec l'acide acétique ou une trace d'acide chlorhydrique. Le filtre placé ensuite dans un creuset de Saxe est desséché à très basse température, puis ultérieurement arrosé d'acide nitrique dont on laisse évaporer la plus grande partie avant d'ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique, qui opère la transformation en sulfate. Quand, après avoir chassé l'excès d'acide sulfurique (1), on est arrivé à la siccité complète, on calcine entre 400° et 500° et l'on pèse.

(1) Les sels de cadmium étant facilement réductibles par le charbon des filtres, et le cadmium étant déjà très sensiblement volatil à 300°, la calcination ne doit être opérée qu'après l'incinération complète à très basse température en présence d'un petit excès d'acide sulfurique. D'ailleurs les sulfates sont les sels relativement les plus stables dans ces conditions et,

Cette manière de procéder, que j'ai adoptée de préférence aux autres, sur les conseils de M. H. Baubigny, m'a fourni des nombres très exacts.

Dans le liquide provenant de la filtration du sulfure, j'ai dosé l'acide phosphorique par le mélange magnésien.

| | Trouvé | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $PhO^5$, 2CdO, KO. |
| $PhO^5$..... | 28,78 | 28,77 | 28,90 |
| CdO..... | 51,91 | 51,89 | 51,93 |
| KO ..... | 18,95 | 19,11 | 19,17 |
| | 99,64 | 99,77 | 100,00 |

### V. — Phosphate de baryte et de potasse.

Le phosphate de baryte, préparé par double décomposition (azotate de baryte et phosphate d'ammoniaque), fut soumis à la réaction générale, d'abord à la température de fusion de l'argent. On n'obtint pas dans ce cas de phosphate double alcalin : le résultat de l'opération fut un mélange de sulfate de baryte et de phosphate de potasse.

Mais, en chauffant dans le creuset à la température maxima, il fut facile de constater que la majeure partie de la matière restée insoluble après lavages à l'eau bouillante était un phosphate double de baryte et de potasse. Ce phosphate s'est toujours trouvé mélangé à une quantité notable de sulfate de baryte, même quand la chauffe avait été activée le plus possible et s'était prolongée pendant de longues heures. La stabilité de la combinaison formée par la baryte et l'acide sulfurique semble expliquer cette particularité, que présente aussi le phosphate de strontiane.

---

de plus, l'acide sulfurique agit lui-même comme oxydant sur le charbon au moment de la décomposition.

### VI. — Phosphate de strontiane et de potasse.

$PhO^5, 2SrO, KO$.

Préparé par double décomposition, le phosphate de strontiane donna naissance aux mêmes corps, avec cette différence qu'à la température minima il y eut formation d'un peu de phosphate double alcalin, mélangé à un grand excès de sulfate de strontiane. Il fallut avoir recours aux moyens de chauffage les plus énergiques pour arriver à obtenir ce phosphate double à peu près pur, sous forme d'une poudre blanche ne présentant qu'une cristallisation confuse, qui, après avoir été débarrassée par des lavages répétés à l'eau bouillante des traces de sulfate qu'elle contenait encore, fut soumise à l'analyse.

*Analyse.* — La matière, placée dans une petite capsule de porcelaine émaillée, est dissoute dans l'acide nitrique : on précipite l'acide phosphorique dans cette solution par le nitrate d'argent, on jette sur un filtre et on lave jusqu'à élimination complète de l'excès de réactif. Cela fait, on redissout le précipité dans l'ammoniaque, on évapore à siccité, on calcine et l'on pèse le phosphate tribasique d'argent.

Dans le liquide provenant de la filtration précédente, on dose la strontiane à l'état de sulfate : l'addition d'acide sulfurique et d'alcool, après concentration de la liqueur, produit un précipité qu'on filtre, lave, calcine et pèse.

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $PhO^5, 2SrO, KO$. |
| $PhO^5$ ..... | 31,90 | 32,09 | 32,12 |
| $SrO$..... | 46,72 | 46,31 | 46,60 |
| $KO$ ..... | 21,11 | 21,07 | 21,28 |
| | 99,73 | 99,47 | 100,00 |

## DEUXIÈME GROUPE.

**Phosphates d'alumine, de glucine, de fer, de nickel, de cobalt et de cuivre, auxquels se rattachent les phosphates de manganèse, de chrome et d'urane.**

*Caractère général du groupe.* — Tous ces phosphates donnent un phosphate double alcalin ou un oxyde suivant la température. Avec les trois derniers, on obtient en outre un sel, produit de la combinaison d'un oxyde acidifiable avec la potasse.

### I. — Phosphate d'alumine.

Les essais ont porté sur le phosphate tribasique

$$Ph O^5, Al^2 O^3,$$

provenant de la précipitation du sulfate d'alumine par le phosphate de soude et sur le phosphate bibasique

$$3 Ph O^5, 2 Al^2 O^3, 16 HO,$$

qu'on prépare facilement en portant à l'ébullition un mélange limpide de $2^{éq}$ de sulfate d'alumine et de $3^{éq}$ de phosphate acide d'ammoniaque (1).

#### 1° PHOSPHATES D'ALUMINE ET DE POTASSE.

Malgré les expériences multipliées dans lesquelles je faisais varier la température depuis la limite inférieure où commence la réaction jusqu'à celle où apparaît la formation du corindon, je ne suis pas parvenu à reproduire le phosphate d'alumine et de potasse toujours identique à lui-même. Les taux d'acide phosphorique, déterminés sur les échantillons différents provenant d'un grand nombre d'opérations, ont varié d'une façon trop sensible pour permettre d'assigner une formule précise à ce phosphate dou-

(1) *Voir* MILLOT, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII, p. 89; 1876.

ble. L'aspect qu'il présente au microscope ne semble cependant pas accuser un mélange; ce sont de petites aiguilles prismatiques blanches et transparentes, agissant fortement sur la lumière polarisée et dont la cristallisation assez nette ferait plutôt croire à une combinaison définie. Il est probable que ces aiguilles, dont la plupart sont légèrement fondues sur les bords, ont englobé du phosphate primitif.

Quoi qu'il en soit, si l'on a eu soin de ne pas activer le feu outre mesure, la poudre cristalline, débarrassée par lavage du sulfate de potasse, est un composé d'acide phosphorique, d'alumine et de potasse, toujours exempt de corindon et facilement soluble dans les acides minéraux.

*Analyse.* — Après avoir dosé exactement l'acide phosphorique et la potasse par les méthodes générales, j'ai essayé de déterminer la teneur totale en acide phosphorique et en alumine de deux façons distinctes.

*Précipitation par l'acétate de soude.* — J'ai cherché d'abord à utiliser la précipitation par l'acétate de soude.

Pour cela, j'ai dissous un poids connu de la matière dans une quantité d'acide chlorhydrique aussi faible que possible; j'ai étendu d'eau cette solution, je l'ai additionnée d'acétate de soude et maintenue à l'ébullition pendant une demi-heure. Le précipité de phosphate d'alumine ainsi obtenu a été recueilli sur un filtre, dans un appareil à filtration chaude, lavé à l'eau bouillante, calciné et pesé.

Il représente la presque totalité de l'alumine : en effet, le liquide filtré n'en renferme plus que des traces imponderables, unies à l'excédent d'acide phosphorique qui n'a pas été précipité. J'ai dosé cet excédent d'acide phosphorique au moyen d'une solution titrée de nitrate de fer (méthode Schlœsing); du poids du phosphate de fer calciné, j'ai retranché celui de l'oxyde de fer $Fe^2O^3$ ajouté, et la différence m'a donné l'acide phosphorique. En y ajoutant la quantité de phosphate d'alumine provenant de la

précipitation par l'acétate, j'ai eu exactement la somme des deux corps ($PhO^5$ et $Al^2O^3$) combinés à la potasse dans le sel double.

On peut même connaître avec un degré satisfaisant d'approximation le taux de l'acide phosphorique et, par différence, celui de l'alumine. Il suffit de redissoudre dans l'acide nitrique le phosphate d'alumine séparé par l'acétate et préalablement pesé, et de doser dans la solution l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque. Le nombre fourni par ce dosage, ajouté à celui qu'on déduit de la pesée du phosphate de fer, donne un total très voisin de celui qu'on trouve en opérant directement par le procédé Sonnenschein.

Voici, par exemple, les résultats d'une des analyses faites par l'acétate de soude, placés en regard de ceux trouvés d'autre part, dans un même échantillon de phosphate double :

| | Pour 100. | | Par l'acétate de soude I. | Par l'acétate de soude II. |
|---|---|---|---|---|
| $PhO^5$ (moyenne de six dosages par le molybdate)..... | 54,56 | 89,9 | 89,8 | 90,5 |
| $Al^2O^3$ par différence..... | 35,34 | | | |
| KO (moyenne de six dosages à l'état de Pt)..... | 10,10 | | | |

*Procédé de la voie moyenne.* — D'autres essais analytiques ont été tentés avec succès et ont conduit aux mêmes résultats.

On dissout environ $0^{gr},500$ de phosphate dans l'acide nitrique et l'on y ajoute un volume connu de nitrate de fer titré en grand excès. Le tout est évaporé dans une capsule de platine, munie d'un couvercle, sur une étuve jusqu'à décomposition des nitrates vers 250°. Le résidu est repris par l'eau bouillante, lavé à chaud un grand nombre de fois sur un filtre, puis desséché, calciné et pesé. On obtient de cette façon la majeure partie de l'acide phosphorique et

de l'alumine dont il est facile de connaître le poids, en retranchant simplement l'oxyde de fer ajouté.

Le liquide filtré est concentré à nouveau dans la capsule, additionné d'un volume connu de nitrate de fer titré et traité exactement comme il vient d'être dit. Une seconde pesée donne la quantité d'acide phosphorique et d'alumine qui ont échappé à la première précipitation, c'est en moyenne 1 pour 100.

Il est facile de doser la potasse dans le liquide provenant de la seconde filtration soit par le chlorure de platine, soit plus commodément encore par l'acide perchlorique ; c'est ce dernier réactif que j'ai employé.

On voit que le mode opératoire que je viens de résumer n'est qu'une application de la méthode dite *par la voie moyenne,* imaginée par H. Sainte-Claire-Deville, combinée avec l'emploi du nitrate de fer titré (Schlœsing).

J'ai pensé qu'il était intéressant de signaler cette façon de procéder, qui, sans être d'une rigueur absolue, peut cependant fournir d'utiles indications, quand on se trouve en présence d'analyses aussi compliquées.

Les chiffres suivants, qui se rapportent à des dosages faits sur un même échantillon, permettront de constater le degré d'exactitude de la méthode.

| | | | | Méthode de la voie moyenne. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | KO dosée par l'acide perchlorique. | |
| KO dosée par le Pt. | $PhO^5$ dosé par molybdate. | $Al^2O^3$ par différence. | $PhO^5 + Al^2O^3$ | $PhO^5 + Al^2O^3$. I. | $PhO^5 + Al^2O^3$. II. | I. | II. |
| 10,07 | 54,37 | 35,56 | 89,93 | 89,76 | 89,65 | 9,98 | 10,06 |
| Différences..... | | | | —0,17 | —0,28 | | |

*Composition.* — Comme je l'ai dit plus haut, les écarts qui existent entre les taux d'acide phosphorique déterminés sur des échantillons différents sont considérables : ces taux varient de 46,32 à 54,56 pour 100. Il en est de même pour la teneur en potasse : 9,5 à 14,63 pour 100. On ne peut donc pas établir la formule du phosphate

double sur des bases si variables. Aussi me bornerai-je à donner ici les dosages d'acide phosphorique (molybdate) et de la potasse (chlorure de Pt) exécutés sur un échantillon choisi, comme paraissant présenter le plus d'homogénéité.

| | I. | II. |
|---|---|---|
| $PhO^5$..... | 46,32 | 46,42 |
| $Al^2O^3$ (par différence)... | 39,05 | 39,20 |
| KO..... | 14,63 | 14,38 |
| | 100,00 | 100,00 |

Cette composition correspondrait à très peu de chose près à un mélange renfermant $4^{éq}$ d'acide phosphorique, $5^{éq}$ d'alumine et $2^{éq}$ de potasse. Mais on ne saurait interpréter de pareils résultats, d'autant plus qu'ils ne s'appliquent qu'au produit de deux ou trois opérations. La seule conclusion qu'il me soit permis de tirer est la suivante : à une température voisine de la fusion de l'argent, la réaction avec le sulfate de potasse engendre un composé ou mieux un mélange de composés formés d'acide phosphorique, d'alumine et de potasse ne contenant pas trace d'alumine cristallisée.

J'ai remarqué maintes fois, au cours de ces recherches, que le mélange de sulfate de potasse et de phosphate d'alumine prend une coloration bleue quand il a été fortement chauffé. Cette coloration a déjà été signalée dans un certain nombre de cas analogues; je ne sais si elle est due à la formation d'une petite quantité d'outremer. Toujours est-il qu'elle se produit très fréquemment, sans cependant persister, quand on dissout la matière dans les acides minéraux.

### 2° ALUMINE CRISTALLISÉE OU CORINDON.

Il faut porter le creuset à une température extrêmement élevée, pour obtenir la transformation intégrale en corindon. Dans la plupart des cas, soit parce que le tirage avait été insuffisant, soit parce que la chauffe n'avait pas

été prolongée assez longtemps, le corindon s'est trouvé mélangé à une petite quantité de phosphate double; un simple lavage à l'acide nitrique étendu dissolvait ce phosphate, et le corindon se présentait alors sous forme de paillettes chatoyantes ou de lamelles très minces et très brillantes, rappelant l'aspect du mica, insolubles dans les acides concentrés même à chaud, en somme, tout à fait semblables à celles déjà obtenues par M. Henri Debray.

*Propriétés cristallographiques.* — « Tables de prismes hexagonaux réguliers, appartenant au système du rhomboèdre. »

Densité à 14°C..... 3,98

### II. — Phosphate de glucine.

Ayant à ma disposition de l'oxalate double de glucine et d'ammoniaque préparé autrefois au laboratoire de l'École Normale, j'ai fait une solution de ce sel dans l'eau, que j'ai ensuite précipitée par le phosphate d'ammoniaque. J'ai obtenu ainsi du phosphate de glucine parfaitement pur et je l'ai soumis à l'action du sulfate de potasse.

Toutes les opérations ont été faites dans le creuset, avec du charbon de cornue, la production du phosphate double nécessitant déjà une température fort élevée.

#### 1° PHOSPHATE DE GLUCINE ET DE POTASSE

$PhO^5, 2GlO, KO.$

Le phosphate de glucine et de potasse est un très joli sel blanc, formé par de brillantes aiguilles prismatiques qu'on distingue nettement à l'œil nu.

*Caractères cristallographiques.* — « Prisme rhomboïdal droit; l'angle apparent des axes optiques dans l'air $2E = 28°$ environ; $\rho > \nu$. Bissectrice aiguë positive; extinction parallèle aux bissectrices. »

*Analyse.* — J'ai essayé de séparer la glucine par les méthodes que j'avais employées pour l'alumine; mais les

résultats n'ont pas été assez satisfaisants pour permettre d'établir la composition de ce sel. La précipitation par l'acétate de soude, par exemple, n'est pas complète, et, quand on recommence plusieurs fois l'analyse par ce procédé, on ne retrouve jamais les mêmes nombres pour la teneur totale en acide phosphorique et en glucine.

Je me suis contenté d'effectuer le dosage de l'acide phosphorique et celui de la potasse au moyen des réactifs ordinaires et de calculer la glucine par différence. Les déterminations analytiques très nombreuses faites sur les plus gros cristaux, soigneusement triés, ont toutes conduit à des taux qui ne diffèrent que dans les limites de l'erreur d'analyse.

La formule $PhO^5, 2\,GlO, KO$ me semble, d'après cela, pouvoir être admise sans hésitation, si l'on considère la glucine comme un protoxyde, suivant l'opinion émise autrefois par M. H. Debray et plusieurs autres chimistes. Dans l'hypothèse d'un sesquioxyde, cette formule deviendrait

$$3\,PhO^5, 2\,Gl^2O^3, 3\,KO,$$

c'est-à-dire toujours un phosphate tribasique de même composition.

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $PhO^5, 2\,GlO, KO$ (Gl = 4,6). |
| $PhO^5$..... | 49,58 | 49,49 | 49,65 |
| GlO (différ.). | 17,66 | 17,78 | 17,49 |
| KO..... | 32,76 | 32,73 | 32,86 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

2° GLUCINE CRISTALLISÉE.

La production de la glucine cristallisée exige la température maxima. Les cristaux, débarrassés de toute impureté par un lavage à l'acide nitrique qui n'a aucune action sur la glucine, sont fort beaux et se présentent sous forme de prismes hexagonaux bipyramidés, dont le pointement rappelle certains prismes de quartz. Les observations

microscopiques de coupes taillées parallèlement à la base ont donné les résultats suivants :

« Lames hexagonales à un axe positif; substance géométriquement isomorphe de l'alumine, mais à double réfraction de signe contraire. »

Densité (1) à 14°..... 3,18

### III. — Phosphate de fer.

J'ai opéré avec du phosphate de fer préparé par double décomposition et avec le phosphate provenant de la calcination du phosphate de fer et d'ammoniaque.

#### 1° PHOSPHATE DE FER ET DE POTASSE.

Le produit obtenu dans la nacelle est un mélange, matière cristalline en partie fondue dont la couleur brun-rougeâtre est d'autant plus foncée que la chauffe s'est prolongée davantage. Examinée au microscope, cette poudre apparaît sous forme de minces lamelles irrégulières, transparentes, souvent déchiquetées, et présentant des rudiments de cristaux dendritiques. Il suffit de dépasser quelque peu le point de température auquel ce corps prend naissance pour qu'il se forme aussitôt une proportion plus ou moins grande d'oxyde de fer.

D'après l'analyse, on peut envisager cette substance comme un phosphate tribasique de sesquioxyde de fer et de potasse mélangé, suivant les cas, à une certaine quantité de phosphate primitif englobé dans la fusion, ou à de l'oxyde.

*Analyse.* — La précipitation par l'acétate de soude a été appliquée avec succès, en suivant la même marche que pour le phosphate d'alumine. L'oxyde de fer est totalement précipité par l'acétate de soude avec la plus grande portion de l'acide phosphorique, et l'on dose facilement

(1) Cette densité est très voisine de celle trouvée autrefois par Ebelmen 3,066, et de celle indiquée par Rose, 3,096.

le reste de cet acide dans la liqueur filtrée au moyen de nitrate de fer titré. Pour un même échantillon, les résultats concordent avec les teneurs en acide phosphorique et en potasse déterminées séparément. Exemple :

| Par l'acétate de soude. | $PhO^5$ (molybd.). | $Fe^2O^3$ (différ.). | KO (par le Pt). |
|---|---|---|---|
| $PhO^5 + Fe^2O^3$ | 38,93 | 33,62 | 27,38 |
| 72,47 | 72,55 | | |

*Composition.* — Voici d'autres analyses qui montreront combien varie la composition du produit pour de très faibles différences de températures :

| | Trouvé. | | | | | Calculé pour |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | | II. | | III. | $3PhO^5, 2Fe^2O^3, 3KO$. |
| $PhO^5$. | 38,10 | 72,6 | 40,35 | 75,49 | 37,64 | 80,45 | 41,44 | 72,56 |
| $Fe^2O^3$. | 34,50 | | 35,14 | | 42,81 | | 31,12 | |
| KO.... | 27,34 | | 24,31 | | 19,25 | | 27,44 | |
| | 99,94 | | 99,80 | | 99,70 | | 100,00 | |

2° OXYDE DE FER CRISTALLISÉ.

Dans le creuset, la décomposition du phosphate donne naissance à de l'oxyde magnétique de fer $Fe^3O^4$, qui n'offre pas de caractère particulier.

### IV. — Phosphate de nickel.

Pour préparer le phosphate de nickel, j'ai calciné de l'oxalate de nickel pur et j'ai dissous l'oxyde dans l'acide nitrique. Cette solution nitrique a servi à obtenir par double décomposition avec les sels de soude correspondants, le phosphate et le pyrophosphate de nickel, sur lesquels j'ai étudié l'action du sulfate de potasse.

1° PHOSPHATE DE NICKEL ET DE POTASSE.

La réaction à basse température est encore imparfaite dans le cas du nickel, toujours pour la même raison : le

point de formation du phosphate double et son point de fusion sont tellement voisins qu'il n'est pas possible d'obtenir autre chose qu'un mélange assez complexe. La matière, de couleur jaune d'ambre foncé, paraît cependant homogène à première vue ; mais, quand on l'examine au microscope, on constate que les cristaux de phosphate double, légèrement fondus sur les bords, sont mélangés soit à des grumeaux opaques dont le noyau est du phosphate primitif, soit à de l'oxyde de nickel.

Le phosphate double proprement dit apparaît sous forme de petits cristaux lamellaires, souvent irréguliers, dont quelques-uns sont nettement rectangulaires et d'autres plus allongés.

Je ne m'étendrai donc pas sur la composition de ce produit : l'analyse en a été faite à plusieurs reprises par la méthode que j'indiquerai pour le phosphate de cobalt, et elle a justifié pleinement les indications du microscope.

#### 2° OXYDE DE NICKEL.

NiO.

Substance d'une belle couleur verte, formée par des cristaux dendritiques, au milieu desquels on distingue nettement au microscope des octaèdres, des cubo-octaèdres et des trémies cubiques. Par transparence, cet oxyde paraît vert-émeraude. Les faces de certaines trémies cubiques présentent, sur deux lignes disposées en diagonales, de petits cristaux cubiques qui vont en décroissant à mesure qu'ils se rapprochent du centre.

### V. — Phosphate de cobalt.

Les essais ont porté sur le phosphate tribasique de cobalt préparé en faisant bouillir pendant un temps très long, avec un grand excès d'eau distillée, le phosphate ammoniaco-cobaltique ; et sur le pyrophosphate de cobalt pro-

venant de la précipitation de l'azotate par le pyrophosphate de soude.

1° PHOSPHATE DE COBALT ET DE POTASSE.

$PhO^5, 2CoO, KO$.

Il est facile d'obtenir ce corps parfaitement exempt d'impuretés dans la nacelle, en activant un peu le feu par la soufflerie, ou encore dans le creuset, en maintenant la chauffe au minimum. C'est une poudre d'un bleu éclatant, où l'on distingue de petits cristaux aciculaires ou lamellaires, transparents, mais assez irréguliers.

Cette matière semble être susceptible de se volatiliser partiellement à une haute température, car j'ai constaté dans plusieurs expériences que la paroi interne du creuset de terre et l'alumine qui la recouvrait avaient une coloration marquée.

*Analyse.* — La séparation du cobalt et de l'acide phosphorique s'opère d'une façon très incomplète par les moyens ordinaires : tous les procédés que j'ai essayés (précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque, en présence de l'acide tartrique, sel ammoniac et ammoniaque ; fusion avec carbonate alcalin, etc.) ne m'ont donné que des renseignements insuffisants sur le sel dont je cherchais à déterminer la composition. Je dois donc exprimer à M. H. Baubigny toute ma gratitude pour l'obligeance avec laquelle il m'a communiqué sa méthode encore inédite concernant la précipitation des sulfures en vase clos : appliquée à l'analyse du phosphate de cobalt et de potasse, cette méthode m'a fourni d'excellents résultats. Je la décrirai rapidement, en laissant à son auteur tout le mérite de cet ingénieux procédé.

*Description de la méthode.* — On dissout la matière pesée dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, et l'on ajoute à la dissolution quelques grammes d'acétate de soude en cristaux. Puis on verse le tout dans un grand

matras de verre vert qu'on achève de remplir presque complètement avec de l'eau distillée. On sature alors par un courant d'hydrogène sulfuré à basse température ; on ferme le matras à la lampe et on le place dans un bain-marie. Après plusieurs heures de chauffe, la totalité du cobalt est précipitée, si la solution ne renferme pas plus de $1^{gr}$ à $1^{gr},5$ d'oxyde de cobalt par litre, à l'état de sulfure compact et cristallisé qui se dépose et se laisse filtrer parfaitement. C'est dans la liqueur filtrée, concentrée par évaporation, que l'on dose l'acide phosphorique par le mélange magnésien.

Le précipité de sulfure recueilli sur le filtre et lavé avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique, acidulée légèrement à l'acide acétique, est desséché dans un creuset de Saxe, repris ensuite par un peu d'eau régale, amené de nouveau à siccité et légèrement calciné pour brûler les dernières parties du filtre. Puis on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, on laisse évaporer et l'on traite par l'eau qui doit tout dissoudre. S'il y avait un résidu, il faudrait recommencer le traitement. Quand la matière a été séchée une dernière fois, on calcine, entre 400° et 500°, le sulfate de cobalt, et l'on pèse.

Guidé par l'auteur lui-même dans les détails de cette analyse, je suis parvenu à déterminer très exactement les taux d'acide phosphorique et d'oxyde de cobalt : celui de la potasse, qui a été fixé par la méthode Corenwinder et Contamine, sur une autre prise d'essai, a vérifié la formule que j'ai attribuée à ce phosphate double.

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $PhO^5$, 2CoO, KO. |
| $PhO^5$..... | 36,75 | 36,40 | 36,78 |
| CoO..... | 38,55 | 38,43 | 38,91 |
| KO..... | 24,46 | 24,91 | 24,31 |
| | 99,76 | 99,74 | 100,00 |

2° OXYDE DE COBALT.

Cristaux noirs, en général opaques : ceux qui sont minces paraissent brunâtres par transparence. Dendrites ou octaèdres à faces brillantes ; quelques trémies.

Cet oxyde paraît être un mélange de protoxyde CoO et d'oxyde salin $Co^3O^4$ : il n'est que partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique.

### VI. — Phosphate de cuivre.

Les expériences ont été faites avec du phosphate tribasique et du pyrophosphate de cuivre préparés à la façon ordinaire.

1° PHOSPHATE DE CUIVRE ET DE POTASSE.

La formation d'oxyde de cuivre se produisant à une température relativement basse, on a opéré dans la nacelle en conduisant le feu avec tous les ménagements possibles. La matière obtenue est une poudre transparente vert bleu, formée de lamelles irrégulières.

L'analyse montre que cette matière renferme plus d'acide phosphorique et moins de potasse que n'en exigerait la formule $PhO^5$, 2 CuO, KO. Il est très probable que telle est la composition réelle du phosphate double, mais qu'elle a été altérée par le phénomène inévitable de la fusion.

*Analyse.* — On dissout un poids connu de la substance dans quelques gouttes d'acide sulfurique ; on étend d'eau, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, en chauffant de façon à rassembler le précipité. On filtre et on lave à l'eau chargée d'acide sulfhydrique. La liqueur filtrée, concentrée sur le bain de sable, est précipitée à froid par le mélange magnésien.

Quant au précipité de sulfure de cuivre, on le soumet au même traitement que celui de cobalt : évaporation lente avec acide nitrique dans un creuset de Saxe ; reprise

par l'acide sulfurique; nouvelle dessiccation et calcination très modérée. On pèse à l'état de sulfate de cuivre et on contrôle le résultat en transformant, par une forte calcination au moufle, ce sulfate en oxyde dont on prend le poids.

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $PhO^5$, 2CuO, KO. |
| $PhO^5$..... | 41,42 | 41,26 | 35,95 |
| CuO..... | 40,09 | 40,00 | 40,25 |
| KO..... | 18,33 | 18,64 | 23,80 |
| | 99,84 | 99,90 | 100,00 |

2° OXYDE DE CUIVRE.

On l'obtient avec une grande facilité dès qu'on élève un peu la température, sous forme d'une poudre cristalline, noire et dense, parfois mélangée de particules de couleur rouge qui sont des sous-oxydes de cuivre, provenant probablement d'une réduction accidentelle.

### Phosphates de manganèse, chrome et urane.

Il me reste à examiner les phosphates de trois bases que leur réaction avec le sulfate de potasse rapproche des précédents; ils donnent, en effet, le phosphate double et l'oxyde; mais, en outre, ils fournissent un sel, produit de la combinaison d'un oxyde acidifiable avec la potasse, qui, grâce à sa stabilité, résiste à l'action de la chaleur. Ce sont le manganèse, le chrome et l'urane.

Pour le manganèse et le chrome, je dirai seulement quelques mots du phosphate double; le manganate et le chromate de potasse ne présentent qu'un intérêt théorique, puisqu'ils se trouvent pris dans la masse de sulfate de potasse et se dissolvent avec elle. J'ai simplement constaté la présence de ces deux corps par les réactifs convenables (acide sulfhydrique, alcool, acide sulfureux), et je n'y insisterai pas plus que sur l'oxyde de manganèse et

le sesquioxyde de chrome, poudres cristallines qui n'offrent aucune particularité digne d'attention. Il n'en est pas de même pour l'urane dont les produits, surtout l'uranate, méritent d'être étudiés d'un peu plus près.

### PHOSPHATE DE MANGANÈSE ET DE POTASSE.

$PhO^5, 2MnO, KO.$

J'ai préparé ce sel en chauffant avec le sulfate de potasse dans la nacelle du phosphate de manganèse, obtenu en précipitant le chlorure par le phosphate d'ammoniaque.

*Propriétés.* — Poudre rose clair ou gris rosé composée de petits cristaux aciculaires transparents, à faces peu distinctes, presque incolore par transparence.

*Analyse.* — J'ai essayé de précipiter le manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque en vase clos : après avoir dissous le phosphate dans l'acide chlorhydrique, et ajouté une quantité suffisante de sulfhydrate d'ammoniaque, j'ai versé le tout dans un matras que j'ai achevé de remplir presque complètement avec de l'eau distillée. Fermé à la lampe et placé dans un bain-marie, ce matras n'a été retiré de l'eau qu'au bout de quinze heures. J'ai constaté que la séparation du manganèse est encore incomplète dans ces conditions quand il s'agit d'un phosphate. Le sulfure obtenu ainsi n'est jamais exempt de phosphate.

J'avais pensé aussi qu'en calcinant un poids connu de ce phosphate avec du nitrate de potasse dans la bouteille à mercure, j'arriverais à la séparation du manganèse; mais cette méthode est inapplicable, car une partie seulement du manganèse passe à l'état d'oxyde; l'autre reste combinée sous forme de phosphate de sesquioxyde.

La similitude de composition des phosphates doubles déjà analysés me donnant tout lieu de croire que le phosphate de manganèse et de potasse répondait aussi à la formule gé-

nérale $PhO^5$, 2MO, KO, j'ai alors eu recours à une méthode d'analyse imaginée par Gibbs (1), et dont l'application s'est faite parfaitement à ce cas particulier. Voici la suite des opérations : on dissout le sel dans l'acide chlorhydrique, on étend d'eau et l'on précipite à chaud par l'ammoniaque, en ayant soin de maintenir l'ébullition pendant quelques minutes après la formation du précipité. On laisse pendant une heure dans la liqueur presque bouillante le précipité devenu cristallin de phosphate double d'ammoniaque et de manganèse, on filtre, lave à l'eau froide, calcine et pèse le pyrophosphate de manganèse ainsi obtenu, qui renferme la totalité de l'acide phosphorique et du manganèse; ce dont on s'assure pour chaque essai, en contrôlant la liqueur filtrée par le mélange magnésien et le sulfhydrate d'ammoniaque.

Les résultats de ce mode de dosage ont concordé avec les taux d'acide phosphorique et de potasse déterminés par les procédés ordinaires.

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $PhO^5$, 2MnO, KO. |
| $PhO^5$..... | 37,52 | 37,64 | 37,56 |
| MnO..... | 37,52 | 37,64 | 37,56 |
| KO..... | 24,75 | 24,41 | 24,88 |
| | 99,79 | 99,69 | 100,00 |

PHOSPHATE DE CHROME ET DE POTASSE.

La préparation du phosphate de chrome employé dans ces expériences a été faite de deux façons : 1° en précipitant de l'alun de chrome par le phosphate de soude : le précipité, d'abord gélatineux, devient cristallin après quelques jours de repos ; 2° en traitant le chlorure de chrome par le phosphate d'ammoniaque, opération qui nécessite un lavage prolongé.

(1) Fresenius, *Traité d'analyse chimique quantitative*, *p.* 218; 1875.

Le phosphate double est très difficile à obtenir : après un assez grand nombre de tentatives infructueuses, j'ai réussi à produire une poudre de couleur violet clair formée de petits cristaux dendritiques qui sont transparents.

La composition de cette poudre ne paraît pas nettement définie et fait croire à un mélange de phosphate double $3PhO^5$, $2Cr^2O^3$, $3KO$ avec le phosphate primitif.

*Analyse.* — On dissout la matière dans l'acide nitrique, et l'on ajoute quelques cristaux de chlorate de potasse pour transformer l'oxyde de chrome en acide chromique (réaction de Storer), transformation qu'on réalise assez rapidement en chauffant légèrement. La liqueur est précipitée après refroidissement par le mélange magnésien.

Dans la liqueur filtrée, on réduit l'acide chromique par l'hydrogène sulfuré, et, en saturant par l'ammoniaque, on précipite le sesquioxyde de chrome.

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $3PhO^5$, $2Cr^2O^3$, $3KO$. |
| $PhO^5$..... | 46,20 | 46,17 | 42,00 |
| $Cr^2O^3$..... | 27,80 | 28,01 | 30,14 |
| $KO$..... | 25,82 | 25,59 | 27,86 |
| | 99,82 | 99,77 | 100,00 |

### Phosphate d'urane.

Le phosphate d'urane sur lequel ont porté les essais provenait de la précipitation de l'azotate ou de l'acétate par le phosphate d'ammoniaque ordinaire.

#### 1° PHOSPHATE D'URANE ET DE POTASSE.

$PhO^5$, $2Ur^2O^3$, $KO$.

Poudre jaune de soufre sublimé, jaune clair par transparence. Cristaux excessivement petits, les uns tabulaires, les autres allongés et plus ou moins irréguliers.

*Analyse.* — Les essais que j'ai tentés pour séparer l'urane de l'acide phosphorique n'ont pas réussi comme je l'avais espéré : en particulier, la précipitation de la solution faiblement chlorhydrique du phosphate par l'acétate de soude en excès ne m'a donné que des résultats très imparfaits. Par suite de l'insuffisance des méthodes connues, je n'ai trouvé d'autres moyens exacts de dosage de l'acide phosphorique et de la potasse que le molybdate et le chlorure de platine. Quant à l'urane, il a été obtenu par différence.

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $PhO^5, 2Ur^2O^3, KO$. |
| $PhO^5$..... | 17,65 | 17,23 | 17,47 |
| $Ur^2O^3$ (par différence). | 70,79 | 71,17 | 70,93 |
| KO..... | 11,56 | 11,60 | 11,60 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

2° URANATE DE POTASSE.

$Ur^2O^3, KO$.

L'uranate de potasse, comme d'ailleurs le manganate et le chromate, se produit à une température intermédiaire entre celle qui est nécessaire à la formation du phosphate double et celle où l'oxyde prend naissance. Pour cette raison, il arrive souvent que l'uranate est mélangé à l'un ou à l'autre de ces corps; mais il est très facile, grâce à sa structure cristalline, de l'en séparer mécaniquement par tamisage ou lévigation. C'est, en effet, sous forme de magnifiques paillettes jaune orange qu'apparaît l'uranate de potasse : examinés au microscope, ces cristaux ont tout à fait l'aspect d'une mosaïque hexagonale.

*Caractères cristallographiques.* — « Prisme droit; $2E = 110°$ environ; $\rho > \nu$. Bissectrice aiguë négative. Forte dispersion. »

*Analyse.* — La solubilité de ce sel dans l'acide acétique en simplifie beaucoup l'analyse. On en dissout un

poids connu dans cet acide et on précipite l'urane par le phosphate d'ammoniaque. On laisse digérer au bain-marie pendant environ deux heures et on filtre. La pesée du précipité lavé et calciné donne la teneur en oxyde d'urane à l'état de pyrophosphate d'urane $PhO^5$, $2Ur^2O^3$.

La potasse est dosée par la méthode Corenwinder et Contamine, soit dans la liqueur filtrée, soit sur une autre prise d'essai.

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $Ur^2O^3$,KO. |
| $Ur^2O^3$..... | 75,33 | 75,29 | 75,30 |
| KO..... | 24,65 | 24,56 | 24,70 |
| | 99,98 | 99,85 | 100,00 |

### 3° OXYDE D'URANE.

Quand on porte le creuset à la température maxima, la plus grande partie du phosphate d'urane est transformée en une substance noire, à reflets métalliques, constituée par des groupements de cristaux cubiques à facettes brillantes ou des trémies. Cette matière, dont l'aspect est fort beau, n'est pas de l'oxyde d'urane pur : c'est un mélange d'oxyde et d'uranate de potasse.

## TROISIÈME GROUPE.

### Phosphates de cérium, didyme et lanthane.

*Caractère général du groupe.* — A basse température dans la nacelle, pas de réaction. A température élevée, dans le creuset, production d'un phosphate tribasique, ou d'un oxyde, suivant la durée et l'intensité de la chauffe.

Je ne ferai que mentionner les oxydes de didyme et de lanthane qui ont été obtenus en trop petite quantité pour pouvoir être l'objet d'une étude complète : j'en ai simplement constaté la présence sous forme de cristaux extrêmement petits, très difficiles à préparer à cause de la température énorme qu'exige leur formation.

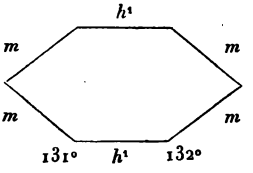
Toutes ces expériences ont été exécutées avec des phosphates purs; M. H. Debray a bien voulu me donner des oxalates des trois bases, préparés par sa méthode. La solution nitrique de chacun de ces sels a été précipitée par le phosphate d'ammoniaque, le produit séparé par filtration et calciné.

### I. — Phosphate de cérium.

$PhO^5, 3CeO$.

Très jolies aiguilles d'une couleur jaune verdâtre.

*Propriétés cristallographiques*. — « Lames perpendiculaires aux fibres. Prisme oblique à base rhombe. $2E = 40°$ environ. Bissectrice aiguë positive. »




« Lames parallèles aux fibres : angle d'extinction avec les longueurs des fibres : 0°, 0°30′, 1°, 2°, 3°, 3°30′, variable mais toujours faible. »

J'ai constaté que la belle coloration verte de ces cristaux est due uniquement à une oxydation superficielle. En les plaçant dans une nacelle de platine qu'on chauffe au petit rouge dans un tube de verre où passe un courant d'hydrogène, la décoloration se produit très rapidement, sans perte de poids sensible. La matière qui reste dans la nacelle a l'aspect métallique.

Sa densité est égale à 5,22 à 14°C.

*Analyse.* — La seule difficulté que présente l'analyse du phosphate de cérium consiste dans sa très faible solubilité dans les acides; l'eau régale, même à chaud, n'agit que très lentement, et j'ai été obligé de renoncer à l'attaque par ce réactif pour éviter des pertes de temps toujours pré-

judiciables à l'exactitude des résultats. L'acide sulfurique, concentré et chaud, dissout plus rapidement; il faut seulement laisser aller jusqu'à siccité et reprendre par une nouvelle quantité d'acide. Quand on a chassé sur le bain de sable l'excès d'acide, on étend d'eau et on précipite le cérium par l'acide oxalique. On laisse déposer vingt-quatre heures; l'oxalate de cérium, d'abord gélatineux, devient bientôt cristallin; on le lave sur un filtre et on le calcine au rouge. La pesée de l'oxyde $Ce^3O^4$ donne la teneur en cérium.

La liqueur filtrée provenant de la séparation du cérium est neutralisée par l'ammoniaque et sert à doser l'acide phosphorique par le mélange magnésien.

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $PhO^5, 3CeO$. |
| $PhO^5$..... | 30,23 | 30,66 | 30,47 |
| $CeO$ ..... | 69,33 | 69,19 | 69,53 |
| | 99,56 | 99,85 | 100,00 |

**Oxyde de cérium.**

$Ce^3O^4$.

Deux échantillons, provenant d'opérations distinctes, ont été examinés au microscope. Le premier a fourni les caractères suivants : petits cristaux couleur d'ambre foncée (par transparence couleur d'ambre claire) dont quelques-uns à facettes très brillantes et d'autres ayant une tendance à présenter des faces en trémies.

L'examen du second échantillon a permis de constater la présence de cubes, de cubo-octaèdres et de quelques cristaux portant les faces du dodécaèdre rhomboïdal. Cette matière était d'une couleur ambre plus claire que la première.

### II. — Phosphate de didyme.

$PhO^5, 3DiO$.

Belles aiguilles roses dont l'aspect général est le même que celui du phosphate de cérium. L'hydrogène au rouge n'a pas d'action décolorante sur elles : ce qu'on pouvait d'ailleurs prévoir facilement. Pour atteindre le point de température où ces aiguilles se forment, il a fallu chauffer davantage et pendant un temps plus long que pour le cérium.

*Propriétés cristallographiques.* — « Prisme oblique à base rhombe; $2E = 28°$ à $30°$. Bissectrice aiguë positive. Angle d'extinction avec la longueur des aiguilles; 3°, 4°, 4°30′, plus fort que dans le phosphate de cérium. »

$$d = 5{,}34 \text{ à } 15°\,C.$$

*Analyse.* — La méthode suivie a été celle qui vient d'être décrite pour le sel de cérium. Le didyme a été pesé à l'état de protoxyde DiO provenant de la calcination de l'oxalate.

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $PhO^5, 3DiO$. |
| $PhO^5$..... | 29,74 | 29,72 | 29,71 |
| DiO ..... | 69,72 | 69,76 | 70,29 |
| | 99,46 | 99,48 | 100,00 |

### III. — Phosphate de lanthane.

$PhO^5, 3LaO$.

Produit identique aux précédents, mais tout à fait incolore : ce sont des aiguilles chatoyantes dont les propriétés cristallographiques sont analogues à celles des deux autres phosphates.

L'analyse, conduite toujours de la même façon, a donné les résultats suivants :

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $PhO^5, 3LaO$. |
| $PhO^5$..... | 30,56 | 30,42 | 30,48 |
| LaO ..... | 69,37 | 69,46 | 69,52 |
| | 99,93 | 99,88 | 100,00 |

## REPRODUCTION DE LA CRYPTOLITHE OU PHOSPHOCÉRITE.

Les expériences qui précèdent m'ont amené naturellement à tenter la reproduction d'un minerai de cérium, la *cryptolithe* ou *phosphocérite*, qui n'est autre chose qu'un phosphate tribasique de cérium, didyme et lanthane.

J'ai préparé un phosphate des trois bases en précipitant le mélange des oxalates dissous dans l'acide nitrique étendu, par le phosphate d'ammoniaque. Chauffé avec le sulfate de potasse dans le creuset, ce phosphate complexe a donné naissance à des cristaux qui ne diffèrent que par la coloration de ceux fournis par les phosphates simples. Ces cristaux sont jaune brun; ils possèdent une densité voisine de celle du minerai naturel $d = 5,20$ à 15° (densité de la phosphocérite $= 4,78$), et examinés au microscope polarisant, ils ont présenté des caractères cristallographiques très voisins de ceux de la monazite (phosphate de cérium, didyme, lanthane et thorium) : « Prisme oblique à base rhombe. Deux axes très écartés autour de la bissectrice obtuse négative. $2E = 35°$ environ. »

Si on prolonge la durée de la chauffe, la majeure partie de ce phosphate se décompose et l'on obtient alors un mélange d'oxydes de cérium, didyme et lanthane cristallisés.

Ce mélange de couleur brun rouge est formé par de très petits cristaux transparents dont quelques-uns présentent des facettes brillantes et paraissent se rapporter au cube ou à une forme géométrique voisine.

## ESSAIS AVEC LE PHOSPHATE D'ÉTAIN ET LE PHOSPHATE DE ZIRCONE.

Avant d'arriver aux conclusions de ce travail, j'indiquerai deux expériences faites avec les phosphates d'étain et de zircone; elles montreront que la réaction générale peut encore s'appliquer à un certain nombre de phosphates dont je n'ai pu m'occuper.

### Essai avec le phosphate d'étain.

Le phosphate d'étain provenant de la précipitation du protochlorure par le phosphate de soude en solution acétique a été chauffé dans le creuset, à une température élevée, avec du sulfate de potasse. Il s'est transformé intégralement en bioxyde cristallisé (cassitérite), poudre dense, d'un blanc un peu jaunâtre, trop souvent reproduite pour qu'il me parût nécessaire d'en faire un examen complet.

En opérant dans la nacelle à température aussi modérée que possible, je ne suis pas parvenu à préparer un phosphate double assez homogène pour en déterminer la composition. Mais il est certain que la réaction est différente de celle à température maxima : peut-être, en variant les combustibles et le dispositif de l'appareil, arriverait-on à empêcher la formation de cassitérite. Mais, comme cela sortait du plan que je m'étais imposé, je n'ai pas poussé plus loin cette recherche.

### Essai avec le phosphate de zircone.

Enfin, une dernière expérience a été faite avec le phosphate de zircone, préparé par double décomposition du chlorure avec le phosphate d'ammoniaque : ne pouvant disposer que d'une faible quantité de cette matière assez rare, j'ai dû borner à deux le nombre de mes essais. Tous deux ont été tentés dans le creuset, à la température maxima, pour obtenir la zircone.

La matière blanche cristallisée qui prend naissance dans ces conditions est une poudre lourde ($d = 5,76$ à 15°) qu'il faut examiner avec un fort grossissement pour apercevoir des cristaux à faces striées. Ces cristaux apparaissent sous forme de lamelles longitudinales à faible extinction.

Cette substance est très difficilement soluble dans l'acide sulfurique concentré et chaud; la fusion avec le carbonate de soude ne l'attaque pas non plus; seul, le bisulfate de potasse semble la dissoudre complètement.

## CONCLUSIONS.

En résumé, l'étude de l'action exercée par le sulfate de potasse en excès sur les phosphates des principales bases, à des températures comprises entre 800° et 1500°, fournit une méthode assez simple permettant de reproduire par voie sèche un grand nombre de corps cristallisés.

La nature du produit obtenu dépend de la base unie à l'acide phosphorique dans le phosphate soumis à l'expérience, et, dans la plupart des cas, elle varie aussi avec la température.

On peut, par une classification artificielle, basée uniquement sur l'analogie des composés qui prennent naissance dans cette réaction, ranger en trois groupes distincts les différents phosphates sur lesquels ont porté les recherches. Le Tableau suivant établit nettement cette classification :

*Groupe I.*

| | Produit de la réaction. |
|---|---|
| Phosphate de chaux..... | A toutes les températures, un phosphate double alcalin, dont la formule peut être représentée par $PhO^5, 2MO, KO$. |
| » de magnésie..... | |
| » de zinc..... | |
| » de cadmium..... | |
| » de baryte (1) | |
| » de strontiane (1) | |

(1) Ces deux derniers phosphates donnent aussi du sulfate mélangé au phosphate double.

*Groupe II.*

| | Produit de la réaction. |
|---|---|
| Phosphate d'alumine..... | 1° A la température minima : un phosphate double alcalin $PhO^5, 2MO, KO$ ; 2° A la température maxima : un oxyde cristallisé. |
| » de glucine..... | |
| » de fer..... | |
| » de nickel..... | |
| » de cobalt..... | |
| » de cuivre..... | |
| » de manganèse (1) | |
| » de chrome (1) | |
| » d'urane | |

*Groupe III.*

| | Produit de la réaction. |
|---|---|
| Phosphate de cérium..... | 1° A la température minima : un phosphate tribasique dont la formule générale peut être représentée par $PhO^5, 3MO$ ; 2° A la température maxima : un oxyde cristallisé. |
| » de didyme..... | |
| » de lanthane..... | |

Dans cette grande variété de substances, il en est naturellement qui n'ont qu'une importance secondaire. Voici la liste de celles qui m'ont paru, par leur composition chimique, présenter le plus d'intérêt :

| | |
|---|---|
| Phosphate de chaux et de potasse.. | $PhO^5, 2CaO, KO$ |
| » magnésie et de potasse. | $PhO^5, 2MgO, KO$. |
| » zinc » | $PhO^5, 2ZnO, KO$. |
| » cadmium » | $PhO^5, 2CdO, KO$. |
| » glucine » | $PhO^5, 2GlO, KO$. |
| » cobalt » | $PhO^5, 2CoO, KO$. |
| » manganèse » | $PhO^5, 2MnO, KO$. |
| » urane » | $PhO^5, 2Ur^2O^3, KO$. |

(1) Subdivision importante de ce groupe, parce qu'ils fournissent, outre le phosphate double et l'oxyde, un sel de potasse : manganate, chromate et uranate.

| | |
|---|---|
| Phosphate tribasique de cérium.... | $PhO^5, 3CeO$. |
| » » didyme.... | $PhO^5, 3DiO$. |
| » » lanthane.. | $PhO^5, 3LaO$. |
| Uranate de potasse..... | $Ur^2O^3, KO$. |
| Alumine cristallisée ou corindon.... | $Al^2O^3$. |
| Glucine..... | $GlO$. |
| Oxyde de nickel..... | $NiO$. |
| » de cérium..... | $Ce^3O^4$. |

J'ai, de plus, reproduit par cette méthode un minerai naturel de cérium, la *cryptolithe* ou *phosphocérite,* dont les propriétés concordent tout à fait avec celles des cristaux qu'on trouve dans la nature.

La *zircone* cristallisée et la cassitérite ont été aussi obtenues dans des essais complémentaires.

Je dirai, en terminant, que cette méthode me paraît susceptible d'une application plus générale encore. Si l'on opérait à la fois sur deux phosphates, dont l'un pût, par sa décomposition, donner naissance à un oxyde salifiable, on pourrait peut-être obtenir la combinaison cristallisée des deux oxydes, par exemple, le spinelle, la cymophane et autres aluminates naturels. Les essais tentés dans cette voie ont été trop imparfaits pour qu'il me soit permis d'en tirer une conclusion positive ; mais ils me portent à croire que des expériences de ce genre, exécutées dans des fours qu'on maintiendrait à une température élevée pendant plusieurs jours, conduiraient probablement à la reproduction d'un certain nombre d'espèces minérales.

## CHALEUR DE FORMATION DES PICRATES;

PAR M. TSCHELTZOW.

On déduit, d'après la théorie, que la force des matières explosives sera d'autant plus considérable, toutes choses

égales d'ailleurs, que l'union préalable des composants aura dégagé moins de chaleur.

De là, lorsque la matière est un acide, comme l'acide picrique, ses sels formés à l'avance donneront un effet utile d'autant moindre, que l'énergie du système formé aura été plus diminuée au moment de la combinaison de l'acide avec l'oxyde (1).

A ce point de vue, l'étude thermochimique des picrates présente un intérêt direct pour les applications. D'un autre côté, les données thermiques permettront de caractériser avec plus de précision l'acide picrique lui-même, comparativement avec les autres acides.

Nous rappellerons que les chaleurs de formation des picrates de potasse, de soude et d'ammoniaque depuis longtemps déjà ont été mesurées par M. Berthelot (2). Plus tard, MM. Sarrau et Vieille ont déterminé leur chaleur de formation depuis les éléments, d'après la combustion dans l'oxygène (3). Ce sont les autres picrates qui vont être étudiés, à savoir les picrates de calcium, de strontium, de baryum, de magnésium, de zinc, de cuivre et de plomb.

Puisque les chaleurs de formation de l'acide picrique et des oxydes métalliques depuis les éléments sont connues, il n'a fallu que déterminer la formation des picrates solides, en partant de l'acide solide et de l'oxyde solide.

Ainsi, on a mesuré :

1° La chaleur de dissolution des picrates hydratés ;

2° La chaleur de dissolution des picrates anhydres ;

3° La chaleur de neutralisation.

---

(1) BERTHELOT, *Sur la force des matières explosives*, t. II, p. 8.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 99.

(3) SARRAU et VIEILLE, *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 270.

## I. — *Picrate de calcium.*

Ce sel a été préparé en saturant la dissolution concentrée chaude de l'acide picrique par le carbonate de calcium (marbre). Voici sa solubilité : 1 partie du sel anhydre dans 2 parties d'eau, vers 20°.

*Chaleur de dissolution du sel hydraté.* — Le dosage du calcium répond à la formule $C^{12}H^2(AzO^4)^3CaO^2.6HO$ :

| | Pour 100. |
|---|---|
| La quantité de la chaux trouvée..... | 9,16 |
| » calculée..... | 9,27 |

Pour la chaleur de dissolution ($1^{éq}$ dans environ $1300H^2O^2$), on obtient, vers 18° : $-7^{Cal},455$.

Voici les détails :

| N° | Poids du sel. | Poids de l'eau. | Température initiale. | Élévation. | Durée de dissolution. | Chaleur pour $1^{éq} = 302^{gr}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | cc | o | o | m | Cal |
| 1... | 5,40 | 500 | 17,41 | —0,263 | 6 | —7,428 |
| 2... | 6,37 | 500 | 18,34 | —0,3119 | 7 | —7,482 |
| | | | Moyenne..... | | | —7,455 |

*Chaleur de dissolution du sel anhydre.* — Le sel hydraté, chauffé vers 200°, perd 6 équivalents d'eau ; ce qu'on a vérifié par l'analyse :

| | Pour 100. |
|---|---|
| La quantité de la chaux trouvée..... | 11,25 |
| » calculée..... | 11,29 |

Un équivalent de picrate anhydre, se dissolvant dans $660H^2O^2$ (environ), à 19°-21°, dégage : $+1^{Cal},080$.

| N° | Poids du sel. | Poids de l'eau. | Température initiale. | Élévation. | Durée de dissolution. | Chaleur pour $1^{éq} = 248^{gr}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | cc | o | o | m | Cal |
| 3... | 9,654 | 400 | 19,61 | +0,1125 | 7 | +1,170 |
| 4... | 9,000 | 400 | 21,68 | +0,0885 | 4 | +0,991 |
| | | | Moyenne..... | | | +1,080 |

Il résulte que :

$$C^{12}H^2(AzO^4)^3CaO^2 \text{ solide} + 6HO \text{ liq.} = C^{12}H^2(AzO^4)^3CaO^2, 6HO \text{ sol.}$$

dégage ..... $+ 8^{Cal},535$

*Chaleur de neutralisation.* — On a opéré par la méthode directe en mélangeant les dissolutions titrées de la chaux et de l'acide picrique en proportion équivalente. Ces dissolutions contenaient :

| | Dans $1^{lit}$. |
|---|---|
| CaO ..... | $1^{gr},224$ |
| $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ ..... | $12^{gr},59$ |

Pour chaque expérience, on prend $300^{cc}$ de la solution de chaux et l'on calcule la quantité correspondante de la solution de l'acide picrique, que l'on étend jusqu'à $300^{cc}$.

| | Volumes | | Temp^re initiale | | | Chaleur pour $1^{éq}$ de chaux $= 28^{gr}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| N^os | de la chaux. | de l'acide. | de la chaux. | de l'acide. | Élévation. | |
| | cc | cc | o | o | o | Cal |
| 5 ... | 300 | 300 | 17,38 | 17,32 | + 0,2991 | + 13,798 |
| 6 ... | 300 | 300 | 19,78 | 19,53 | + 0,2991 | + 13,798 |
| 7.... | 300 | 288 | 17,10 | 17,06 | + 0,3041 | + 13,750 |
| | | | Moyenne à 17°-20°..... | | | + 13,783 |

*Formation du picrate anhydre solide.* — D'après les chiffres obtenus, on peut calculer la chaleur de formation du picrate solide anhydre :

| | Cal |
|---|---|
| $CaHO^2$ diss. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ diss. = $H^2O^2$ liq. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3CaO^2$ sol. | + 12,703 |
| $CaHO^2$ diss. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ sol. = $H^2O^2$ liq. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3CaO^2$ sol... | + 5,603 |
| $CaHO^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ sol. = $H^2O^2$ solide + $C^{12}H^2(AzO^4)^3CaO^2$ sol. | + 8,533 |
| Formation du sel depuis les éléments..... | $+ 95^{Cal},200$ |

## II. — *Picrate de strontium.*

La composition du sel cristallisé,

$$C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}SrO^{2},6HO,$$

a été vérifiée en dosant le strontium :

| | Pour 100 de Sr. |
|---|---|
| On trouve..... | 13,31 |
| On calcule..... | 13,40 |

Une partie du sel anhydre se dissout dans 70 parties d'eau, vers 20°.

*Chaleur de dissolution du sel hydraté.* — On a obtenu (pour $1^{éq}$ dans environ $2600H^{2}O^{2}$), à 17°-21° : — $7^{Cal},214$.

| N°s | Poids du sel. | Poids de l'eau. | Température initiale. | Élévation. | Durée de dissolution. | Chaleur pour $1^{éq}=325^{gr},5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | cc | o | o | m | Cal |
| 8... | 4,04 | 600 | 17,98 | —0,142 | 11 | —6,933 |
| 9... | 4,06 | 600 | 20,88 | —0,1545 | 14 | —7,506 |
| | | | | Moyenne..... | | —7,214 |

*Chaleur de dissolution du sel anhydre.* — Le sel hydraté perd toute son eau vers 260°, quoique le sixième équivalent se dégage avec une grande lenteur.

Après la dessiccation, on a trouvé 15,80 pour 100 de strontium ; la formule $C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}SrO^{2}$ exige 16,08.

La dissolution ($1^{éq}$ dans $1500H^{2}O^{2}$), à 20°-21°, dégage : + $0^{Cal},392$.

| N°s | Poids du sel. | Poids de l'eau. | Température initiale. | Élévation. | Durée de dissol. | Chaleur pour $1^{éq}=270^{gr},5$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | cc | o | o | m | Cal |
| 10... | 3,776 | 400 | 20,06 | +0,0147 | 9 | +0,428 |
| 11... | 4,62 | 400 | 20,78 | +0,015 | 12 | +0,357 |
| | | | | Moyenne..... | | +0,392 |

De là, on a pour la chaleur de

$$C^{12}H^2(AzO^4)^3SrO^2 \text{ sol.} + 6HO \text{ liq.} = C^{12}H^2(AzO^4)^3SrO^2, 6HO \text{ sol.} \quad +7^{Cal},606$$

*Chaleur de neutralisation.* — Par la méthode directe, on a opéré avec les dissolutions titrées : $2^{gr},86$ de SrO et $12^{gr},59$ d'acide picrique dans $1^{lit}$.

| Nos | Volumes de base. | Volumes de l'acide. | Température initiale. | Élévation. | Chaleur pour 1éq de SrO = 51gr,5. |
|---|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | o | o | Cal |
| 12... | 300 | 300 | 20,75 | +0,3788 | +13,757 |
| 13... | 300 | 300 | 20,83 | +0,378 | +13,732 |
| 14... | 300 | 300 | 20,88 | +0,3785 | +13,744 |
| | | | Moyenne, à 20°-21°. | | +13,744 |

*Formation du picrate anhydre solide.* — D'après les nombres obtenus, on calcule :

| | Cal |
|---|---|
| $SrHO^2$ diss. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ diss. = $C^{12}H^2(AzO^4)^3SrO^2$ sol. + $H^2O^2$ liq. dégage.... | + 13,352 |
| $SrHO^2$ diss. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ sol. = $H^2O^2$ liq. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3SrO^2$ sol. dégage.... | + 6,252 |
| $SrHO^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ sol. = $H^2O^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3SrO^2$ sol. dégage.... | + 13,022 |
| Formation du sel depuis les éléments..... | +100,500 |

## III. — *Picrate de baryum.*

Ce picrate a été préparé en saturant la dissolution bouillante de l'acide picrique par le carbonate de baryum. La composition du sel cristallisé répond à la formule $C^{12}H^2(AzO^4)^3BaO^2, 6HO$ :

| | Pour 100. |
|---|---|
| La quantité de Ba trouvée..... | 19,42 |
| » calculée..... | 19,54 |

Une partie du sel anhydre, vers 17°, se dissout dans 85 parties d'eau.

*Chaleur de dissolution du sel hydraté.* — Le sel hydraté perd 5 équivalents d'eau de cristallisation à 100°-120°; mais le sixième ne se dégage que vers 200°-250°, avec une volatilisation presque insignifiante d'acide picrique.

Le sel $C^{12}H^2(AzO^4)^3BaO^2, 6HO$ se dissout ($1^{éq}$ dans 3800 $H^2O^2$), vers 17°, avec absorption de chaleur : — $7^{Cal},373$.

| | Poids | | | | Durée de dissolution. | Chaleur pour $1^{éq}$ = 350gr,5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| N°s | du sel. | de l'eau. | Température initiale. | Élévation. | | |
| | gr | cc | o | o | m | Cal |
| 15... | 3,02 | 600 | 17,28 | —0,106 | 10 | — 7,450 |
| 16... | 3,07 | 600 | 16,48 | —0,1058 | 14 | — 7,341 |
| 17... | 2,90 | 600 | 17,33 | —0,100 | 14 | — 7,324 |
| | | | | Moyenne..... | | — 7,373 |

Le sel $C^{12}H^2(AzO^4)^3BaO^2, HO$ se dissout ($1^{éq}$ dans 5000 $H^2O^2$) avec l'absorption de chaleur suivante : — $4^{Cal},692$ à 18°-20°.

| | Poids | | | | Durée de dissolution. | Chaleur pour $1^{éq}$ = 305gr,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| N°s | du sel. | de l'eau. | Température initiale. | Élévation. | | |
| | gr | cc | o | o | m | Cal |
| 18.. | 1,71 | 600 | 20,41 | —0,0445 | 9 | — 4,809 |
| 19.. | 2,74 | 600 | 18,66 | — 0,0662 | 10 | — 4,584 |
| | | | | Moyenne..... | | — 4,692 |

D'où il résulte que

$C^{12}H^2(AzO^4)^3BaO^2.HO$ sol. + 5 HO liq.
= $C^{12}H^2(AzO^4)^3BaO^2, 6$ HO sol. dégage : + $2^{Cal},679$

ou + $0^{Cal},536$ pour chaque équivalent d'eau.

La composition du sel avec lequel on a opéré a été vérifiée par le dosage du baryum :

| | Pour 100. |
|---|---|
| La quantité de Ba trouvée..... | 22,43 |
| » calculée..... | 22,42 |

*Chaleur de dissolution du sel anhydre.* — L'analyse du sel, desséché à 20°-25°, a donné 23,20 de Ba pour 100, au lieu de 23,10, calculé d'après la formule

$$C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}BaO^{2}.$$

| N° | Poids du sel. | Poids de l'eau. | Température initiale. | Élévation. | Durée de dissolution. | Chaleur pour $1^{éq}$ = 296gr,5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | cc | o | o | m | Cal |
| 20.. | 2,588 | 600 | 20,49 | −0,0318 | 11 | −2,207 |
| 21.. | 3,196 | 600 | 18,88 | −0,0454 | 11 | −2,551 |
| | | | Moyenne à 18°-20°.... | | | −2,370 |

D'où résulte :

$C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}BaO^{2}$ sol. + 6 HO liq.
= $C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}BaO^{2}$,6 HO sol. dégage..... $+5^{Cal},000$,
$C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}BaO^{2}$ sol. + HO liq.
= $C^{12}H^{6}(AzO^{4})^{3}BaO^{2}HO$ sol. dégage..... $+2^{Cal},320$.

La valeur $+2^{Cal},320$, comparée avec le nombre $+0^{Cal},536$ (voir ci-dessus), explique la stabilité du dernier hydrate.

*Chaleur de neutralisation.* — Les dissolutions titrées de la baryte et de l'acide picrique contenaient dans $1^{lit}$ : la première, $10^{gr},71$ BaO; la seconde, $10^{gr},333$.

$$C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}HO^{2}.$$

| N°s. | Volumes de l'acide. | Volumes de base. | Temp. initiale. | Élévation. | Chaleur pour $1^{éq}$ BaO = 76gr,5. |
|---|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | o | o | Cal |
| 22... | 450 | 145 | 21,32 | +0,4669 | +13,800 |
| 23... | 450 | 145 | 21,61 | +0,466 | +13,772 |
| | | | Moyenne vers 21°..... | | +13,786 |

*Formation du picrate anhydre solide.* — On calcule

| | Cal |
|---|---|
| $BaHO^2$ diss. + $C^{12}H^2(AzO^4)HO^2$ diss. = $C^{12}H^2(AzO^4)^3BaO^2$ sol. + $H^2O^2$ liq. dégage... | + 16,156 |
| $BaHO^2$ diss. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ sol. = $C^{12}H^2(AzO^4)^3BaO^2$ sol. + $H^2O^2$ liq. dégage... | + 9,056 |
| $BaHO^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ sol. = $C^{12}H^2(AzO^4)^3BaO^2$ sol. + $H^2O^2$ sol. dégage.. | + 15,616 |
| Formation du sel depuis les éléments..... | $+102^{Cal},800$ |

## IV. — *Picrate de magnésium.*

100 parties du sel recristallisé ont fourni 17,78 parties de $Mg^4P^2O^{14}$; ce qui répond à la formule

$$C^{12}H^2(AzO^4)^3MgO^2,8HO.$$

La solubilité vers 22° est égale à 1 partie du sel anhydre dans 10 parties d'eau.

*Chaleur de dissolution du sel hydraté*

$$(1^{éq} + 1400\,H^2O^2).$$

Elle est égale à $-7^{Cal},953$ vers 20°.

| N°s. | Poids du sel. | Poids de l'eau. | Temp. initiale. | Élévation. | Durée de dissolut. | Chaleur pour $1^{éq} = 312^{gr}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | cc | o | o | m | Cal |
| 24... | 7,49 | 600 | 19,78 | −0,3102 | 5 | −7,829 |
| 25... | 7,14 | 600 | 20,38 | −0,305 | 6 | −8,077 |
| | | | | Moyenne..... | | −7,953 |

*Chaleur de dissolution du sel anhydre.* — 100 parties du sel, après la dessiccation à 200°-240°, ont fourni 23,05 parties de $Mg^4P^2O^{14}$; la formule $C^{12}H^2(AzO^4)^3MgO^2$ exige 23,15 pour 100.

Le dégagement considérable de chaleur pendant la dissolution distingue ce sel des précédents.

| Nos. | Poids du sel. | Poids de l'eau. | Temp. initiale. | Élévation. | Durée de dissolut. | Chaleur pour $1^{éq} = 240^{gr}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | cc | o | o | m | Cal |
| 26... | 4,36 | 500 | 20,52 | +0,2663 | 8 | +7,414 |
| 27... | 4,68 | 400 | 18,59 | +0,3514 | 9 | +7,310 |
| | | | | Moyenne à 18°-20°..... | | +7,362 |

pour $1^{éq}$ dans $1300 H^2 O^2$.

On calcule :

$C^{12} H^3 (Az O^4)^3 Mg O^2$ sol. + 8 HO liq.
$= C^{12} H^2 (Az O^4)^3 Mg O^2, 8 HO$ sol. dégage..... $15^{Cal},315$

*Chaleur de neutralisation.* — Les déterminations ont été faites par deux procédés indirects.

1° On précipite le picrate de baryum par le sulfate de magnésium à équivalents égaux.

Picrate de baryum dans $1^{lit}$..... $10^{gr},79$
Sulfate de magnésium dans $1^{lit}$..... $218^{gr},4$

La chaleur dégagée à 17°-18° est égale à $+ 3^{Cal},197$; ce qui répond à

$C^{12} H^2 (Az O^4)^3 Ba O^2$ diss. + Mg SO⁴ diss.
$= C^{21} H^2 (Az O^4)^3 Mg O^2$ diss. + Ba SO⁴ sol.

Voici les détails :

| Nos. | Volumes de picrate. | Volumes de sulfate. | Temp. initiale. | Élévation. | Chaleur pour $1^{éq}$ de picrate de Ba $= 296^{gr},5$. |
|---|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | o | o | Cal |
| 28.... | 500 | 5 | 18,00 | +0,1145 | +3,162 |
| 29... | 500 | 5 | 17,50 | +0,118 | +3,255 |
| 30.... | 500 | 5 | 17,56 | +0,115 | +3,176 |
| | | | | Moyenne..... | +3,197 |

D'où résulte :

Mg $HO^2$ sol. + $C^{12} H^2 (Az O^4)^3 HO^2$ diss.
$= H^2 O^2$ liq. + $C^{12} H^2 (Az O^4)^3 Mg O^2$ diss. dégage... $+14^{Cal},100$

2° On précipite le picrate de magnésium par la soude caustique, de façon à faire réagir les deux corps en proportion équivalente. Les dissolutions contenaient $12^{gr},348$ de picrate anhydre dans $400^{cc}$ et $\frac{1}{2}$ NaO dans $1^{lit}$.

| | Volumes | | | | Chaleur pour $1^{éq}$ de picrate |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Temp. | | |
| N°s. | de picrate. | de soude. | initiale. | Élévation. | $= 240^{gr}$. |
| | cc | cc | o | o | Cal |
| 31... | 400 | 110 | 17,76 | −0,0203 | −0,203 |
| 32... | 400 | 110 | 18,25 | −0,0168 | −0,168 |
| | | | Moyenne à 17°-18°..... | | −0,185 |

ce qui répond à la réaction

$$C^{12}H^2(AzO^4)^3MgO^2 \text{ diss.} + NaHO^2 \text{ diss.} = C^{12}H^2(AzO^4)^3NaO^2 \text{ diss.} + MgHO^2 \text{ sol.}$$

D'où l'on calcule : $+13^{Cal},985$ pour la neutralisation.

Ainsi on a pour

$MgHO^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ diss. :

| | Cal |
|---|---|
| Premier procédé..... | +14,100 |
| Deuxième procédé..... | +13,985 |
| Moyenne à 17°-18°..... | +14,046 |

*Formation du sel anhydre solide.* — On déduit :

| | Cal |
|---|---|
| $MgHO^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ diss. = $H^2O^2$ liq. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3MgO^2$ sol. dégage... | + 6,680 |
| $MgHO^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ sol. + $H^2O^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3MgO^2$ sol. dégage... | + 0,969 |
| Formation du sel depuis les éléments..... | $+89^{Cal},000$ |

## V. — *Picrate de zinc.*

On a préparé ce sel en saturant l'acide picrique par le carbonate de zinc. 100 parties du sel cristallisé ont fourni

11,99 de l'oxyde de zinc; théorie 12,18 pour

$$C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}ZnO,8HO.$$

1 partie du sel anhydre se dissout dans 8 parties d'eau.

*Chaleur de dissolution du picrate hydraté* ($1^{éq}$ du sel cristallisé dans $600H^{2}O^{2}$) vers 20° est égale à $-7^{Cal},947$.

| Nos. | Poids du sel. | Poids de l'eau. | Temp. initiale. | Élévation. | Durée de dissolut. | Chaleur pour $1^{éq}=332^{gr},5$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | cc | o | o | m | Cal |
| 33... | 7,86 | 400 | 20,66 | −0,470 | 3 | −8,064 |
| 34... | 15,43 | 400 | 20,48 | −0,8987 | 3 | −7,830 |
| | | | | Moyenne..... | | −7,947 |

*Chaleur de dissolution du picrate anhydre.* — 100 parties à 120° perdent 21,85; on trouve ensuite 15,80 pour 100 de ZnO dans le sel desséché; la théorie exige 21,65 de perte et 15,55 de ZnO pour 100.

Pendant la dessiccation, une petite quantité de l'acide s'en va; en effet, en dissolvant le sel on voit apparaître quelques flocons. Dans les expériences calorimétriques, on a pris en considération la partie insoluble.

$1^{éq}+600H^{2}O^{2}$ (ou environ) dégage vers 20°: $+5^{Cal},762$.

| Nos. | Poids du sel. | Poids de l'eau. | Temp. initiale. | Élévation. | Durée de dissolut. | Chaleur pour $1^{éq}=260^{gr},5$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | cc | o | o | m | Cal |
| 35... | 7,90 | 350 | 19,32 | +0,491 | 5 | +5,756 |
| 36... | 7,42 | 350 | 20,20 | +0,462 | 4 | +5,769 |
| | | | | Moyenne..... | | +5,762 |

D'où l'on a pour la combinaison

$C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}ZnO^{2}$ sol. + 8HO liq.
$= C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}ZnO^{2},8HO$ sol..... $+13^{Cal},709$.

*Chaleur de neutralisation.* — On a eu recours à deux procédés indirects pour déduire cette chaleur.

1° La précipitation du picrate de baryum par le sulfate de zinc.

| | Volumes de picrate. | Volumes de sulfate. | Temp. initiale. | Élévation. | Chaleur pour 1éq de picrate de Ba = 296gr,5. |
|---|---|---|---|---|---|
| Nos. | 5gr,477. | 1gr,452. | | | |
| | cc | cc | o | c | Cal |
| 37... | 500 | 10 | 18,89 | +0,1064 | +2,968 |
| 38... | 500 | 10 | 18,84 | +0,1077 | +2,995 |
| | | | Moyenne vers 19°..... | | +2,981 |

ce qui répond à la réaction

$$C^{12}H^2(AzO^4)^3BaO^2 \text{ diss.} + ZnSO^4 \text{ diss.} = BaSO^4 \text{ sol.} + C^{12}H^2(AzO^4)^3ZnO^2 \text{ diss.}$$

D'où résulte :

$$ZnHO^2 \text{ sol.} + C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2 \text{ diss.} = H^2O^2 \text{ liq.} + C^{12}H^2(AzO^4)^3ZnO^2 \text{ diss. dégage..} \quad +10^{Cal},100.$$

2° La précipitation du picrate de zinc par la soude caustique à équivalents égaux. Pour la réaction

$$C^{12}H^2(AzO^4)^3ZnO^2 \text{ diss.} + NaHO^2 \text{ diss.} = ZnHO^2 \text{ sol.} + C^{12}H^2(AzO^4)^3NaO^2 \text{ diss.}$$

on obtient : $+3^{Cal},414$ (à 21°-22°).

| | Volumes de picrate | Volumes de soude | Temp. initiale. | Élévation. | Chaleur pour 1éq de picrate = 260gr,5. |
|---|---|---|---|---|---|
| Nos. | 6gr,5298. | 1gr,0026. | | | |
| | cc | cc | o | o | Cal |
| 39... | 300 | 75 | 22,13 | +0,2279 | +3,457 |
| 40... | 300 | 75 | 21,58 | +0,222 | +3,371 |
| | | | Moyenne..... | | +3,414 |

Pour la chaleur de neutralisation, on déduit : $+10^{Cal},386$.

La moyenne trouvée par les deux procédés est égale à $+10^{Cal},243$ vers 19°-21°.

*Formation du picrate anhydre solide.* — D'après les nombres ci-dessus, on obtient

| | Cal |
|---|---|
| $ZnHO^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ diss. = $H^2O^2$ liq. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3ZnO^2$ sol. dégage... | + 4,481 |
| $ZnHO^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ sol. = $H^2O^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3ZnO^2$ sol. dégage... | — 1,189 |
| Formation du sel depuis les éléments..... | $+53^{Cal},780$ |

## VI. — *Picrate de cuivre.*

Ce sel a été préparé par la double décomposition du picrate de baryum avec le sulfate de cuivre. Il répond à la formule $C^{12}H^2(AzO^4)^3CuO^2, 8HO$. 100 parties de sel cristallisé ont fourni 11,84 d'oxyde de cuivre (calculé 11,92).

La solubilité est égale à 1 partie du sel dans 1 partie d'eau (d'après M. Marchand).

*Chaleur de dissolution du sel hydraté :*

$1^{éq} + 700H^2O^2$ (ou environ) vers 20° dégage..... $-8^{Cal},822$

| Nos. | Poids du sel. | Poids de l'eau. | Temp. initiale. | Élévation. | Durée de dissolut. | Chaleur pour $1^{éq}$ de picrate = 331gr,5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | cc | o | o | m | Cal |
| 41... | 9,093 | 400 | 19,77 | —0,5975 | 4 | —8,843 |
| 42... | 10,377 | 400 | 20,03 | —0,6786 | 4 | —8,801 |
| | | | | Moyenne..... | | —8,822 |

*Chaleur de dissolution du sel anhydre.* — 100 parties du sel hydraté, après la dessiccation vers 120°, ont perdu 21,69 et ont fourni 15,16 de l'oxyde de cuivre; il est donc bien anhydre (calculé 21,71 de perte et 15,22 de CuO pour 100).

$1^{éq} + 600H^2O^2$ (ou environ) vers 21° dégage..... $+1^{Cal},636$.

| Nos. | Poids du sel. | Poids de l'eau. | Temp. initiale. | Élévation. | Durée de dissolut. | Chaleur pour 1éq de picrate = 259gr,5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | cc | o | o | m | Cal |
| 43... | 8,268 | 400 | 20,93 | +0,1256 | 4 | +1,600 |
| 44... | 9,234 | 400 | 20,71 | +0,1673 | 5 | +1,673 |
| | | | | Moyenne..... | | +1,636 |

D'où l'équation

$$C^{12}H^2(AzO^4)^3CuO^2 \text{ sol.} + 8HO \text{ liq.} = C^{12}H^2(AzO^4)^3CuO^2 + 8HO \text{ sol. dégage} \ldots\ldots + 10^{Cal},458.$$

*Chaleur de neutralisation.* — On a procédé comme pour les picrates de magnésium et de zinc.

1° La précipitation du picrate de baryum par le sulfate de cuivre, à équivalents égaux, a donné vers 20° le nombre : $+3^{Cal},291$, ce qui répond à

$$C^{12}H^2(AzO^4)^3BaO^2 \text{ diss.} + CuSO^4 \text{ diss.} = BaSO^4 \text{ solide} + C^{12}H^2(AzO^4)^3CaO^2 \text{ dissous.}$$

| Nos. | Volumes de picrate. | Volumes de sulfate. | Température initiale. | Élévation. | Chaleur pour 1éq de picrate Ba = 296gr,5. |
|---|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | o | o | Cal |
| 45..... | 500 | 10 | 19,96 | 0,116 | +3,235 |
| 46..... | 500 | 10 | 19,81 | 0,120 | +3,347 |
| | | | Moyenne..... | | +3,291 |

D'où l'on a, pour la neutralisation,

$$C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2 \text{ dissous} - CaHO^2 \text{ solide} = H^2O^2 \text{ liq.} + C^{12}H^2(AzO^4)^3CuO^2 \text{ diss.} \ldots + 7^{Cal},890$$

2° La précipitation du picrate de cuivre par la soude caustique, en proportion équivalente, a donné, vers 20°, pour la réaction :

$$C^{12}H^2(AzO^4)^3CuO^2 \text{ dissous} + NaHO^2 \text{ dissous} = CuHO^2 \text{ sol.} + C^{12}H^2(AzO^4)^3NaO^2 \text{ diss.} \ldots + 6^{Cal},140$$

| Nos | Volumes de picrate. 6gr,3922 | Volumes de soude. 0gr,9853 | Température initiale. | Élévation. | Chaleur pour 1éq de picrate Ba = 296gr,5. |
|---|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | o | o | Cal |
| 47... | 350 | 75 | 19,52 | +0,350 | +6,100 |
| 48. . | 350 | 75 | 19,80 | +0,3525 | +6,180 |
| | | | | Moyenne..... | +6,140 |

D'après ce nombre, la chaleur de neutralisation est égale à : $+7^{Cal},660$.

La moyenne trouvée par deux procédés : $+7^{Cal},775$.

*Formation du picrate anhydre solide.* — On déduit :

| | Cal |
|---|---|
| $CuHO^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ dissous = $H^2O^2$ liq. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3CuO^2$ sol. dégage..... | + 6,139 |
| $CuHO^2$ solide + $C^{12}H^2(AzO^4)^3H^2O^2$ sol. = $H^2O^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3CuO^2$ sol. dégage..... | + 0,469 |
| Formation du sel depuis les éléments.... | + 32,639 |

## VII. — *Picrate de plomb.*

Le sel, préparé par l'action de l'acide picrique sur le carbonate de plomb, après la dessiccation vers 120°, a perdu 5, 20 pour 100; ensuite, 100 parties du sel desséché ont fourni 33, 52 de sulfate de plomb. Il répond donc à la formule $C^{12}H^2(AzO^4)^3PbO^2, 2HO$ (calculé : 5,15 de l'eau pour 100 parties du sel hydraté, et 33,63 de $PbSO^4$ pour 100 du sel anhydre).

Une partie du sel anhydre se dissout dans 92 parties d'eau.

*Chaleur de dissolution du sel anhydre* ($1^{éq}$ dans environ 1800 $H^2O^2$), vers 20°, est égale à : $-3^{Cal},530$.

| N° | Poids du sel. | Poids de l'eau. | Température initiale. | Élévation. | Durée de dissolution. | Chaleur pour $1^{éq}$ = 331gr,5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | cc | o | o | m | Cal |
| 49... | 3,396 | 500 | 19,99 | —0,0878 | 7 | —3,476 |
| 50... | 3,178 | 500 | 20,06 | —0,084 | 7 | —3,554 |
| 51... | 4,033 | 400 | 20,86 | —0,1069 | 21 | —3,561 |
| | | | | Moyenne..... | | —3,530 |

Les nombres obtenus pour la chaleur de dissolution du sel hydraté laissent un peu à désirer, à cause de la grande lenteur des expériences. Voici les résultats de l'expérience la plus exacte :

| N° | Poids du sel | Poids de l'eau. | Température initiale. | Élévation. | Durée de dissolution. | Chaleur pour $1^{éq}$ = 349gr,5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 52... | 4gr,05 | 400cc | 20°,63 | —0°,1844 | 18m | —6Cal,579 |

*Chaleur de neutralisation.* — 1° On a précipité la solution du picrate de plomb (4gr, 25 pour 500cc) par l'acide sulfurique étendu en proportion équivalente. La réaction

$C^{12}H^2(AzO^4)^3PbO^2$ dissous + $HSO^4$ dissous
= $PbSO^4$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ diss.
vers 20°, dégage..... + 3Cal,713

| N° | Volumes de picrate. | Volumes de l'acide. | Température initiale. | Élévation. | Chaleur pour $1^{éq}$ = 331gr,5. |
|---|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | o | o | Cal |
| 53... | 500 | 75 | 20,81 | +0,0912 | +3,691 |
| 54... | 300 | 75 | 19,83 | +8,0846 | +3,736 |
| | | | | Moyenne..... | +3,713 |

D'où, pour la neutralisation

$PbHO^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ diss.
= $H^2O^2$ liq. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3PbO^2$ diss.,

on obtient : + 6Cal,987.

2° On a précipité le picrate de plomb par la soude caustique.

| N° | Volumes de picrate 4gr, 36. | Volumes de soude 0gr, 5256. | Température initiale. | Élévation. | Moyenne élévation. |
|---|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | o | o | |
| 55..... | 400 | 75 | 21,40 | +0,1907 | +0°,1918 |
| 56..... | 400 | 75 | 21,34 | +0,192 | |
| 57..... | 400 | 75 | 21,20 | +0,1919 | |

De là, on a

$C^{12}H^2(AzO^4)^3PbO^2$ dissous + $NaHO^2$ dissous
= $PbHO^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3NaO^2$ diss.
dégage, vers 21°..... + $6^{Cal}$,960

D'où résulte pour la neutralisation : + $6^{Cal}$,840.

La moyenne trouvée par les deux méthodes est égale à + $6^{Cal}$,913.

*Formation du picrate anhydre solide.* — On déduit :

| | Cal |
|---|---|
| $PbHO^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ diss. = $H^2O^2$ liq. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3Pb^2$ sol. dégage..... | + 10,517 |
| $PbHO^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3HO^2$ solide = $H^2O^2$ sol. + $C^{12}H^2(AzO^4)^3PbO^2$ solide dégage..... | + 4,847 |
| Formation du sel depuis les éléments..... | + 44,730 |

---

Nous résumons les nombres obtenus dans le Tableau suivant, auxquels nous avons joint les chiffres relatifs à l'acide et aux sels de potassium, sodium, ammoniaque, d'après les expériences de MM. Berthelot, Sarrau et Vieille.

| Picrate. | Nombre des équivalents d'eau de cristallisation. | Chaleur de dissolution du sel hydraté vers 18° à 20°. | Chaleur de dissolution du sel anhydre. | Chaleur d'hydratation du sel anhydre. | Chaleur de neutralisation. | Chaleur de formation à l'état solide. | Chaleur de formation depuis les éléments. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Cal | | | | | |
| Ca..... | 6 | −7,455 | + 1,080 | + 8,535 | +13,783 | + 8,533 | + 95,200 |
| Sr..... | 6 | −7,214 | + 0,392 | + 7,606 | +13,744 | +13,022 | +100,500 |
| Ba..... | 6 | −7,373 | − 2,370 | + 5,000 | +13,786 | +15,616 | $x$ + 38,000 |
| Pb..... | 2 | −6,579 (?) | − 3,530 | » | + 6,913 | + 4,847 | + 44,730 |
| Mg..... | 8 | −7,953 | + 7,362 | +15,315 | +14,046 | + 0,969 | + 89,100 |
| Zn..... | 8 | −7,947 | + 5,762 | +13,709 | +10,243 | − 1,189 | + 53,780 |
| Cu..... | 8 | −8,822 | + 1,636 | +10,458 | + 7,775 | + 0,469 | + 32,639 |
| H..... | 0 | » | − 7,1 | » | » | » | + 49,1 |
| K..... | 0 | » | −10,5 | » | +13,7 | − 30,5 | +113,5 |
| Na..... | 0 | » | − 6,4 | » | +13,7 | +24,3 | +105,3 |
| Am..... | 0 | » | − 8,7 | » | +12,7 | +22,9 | + 80,1 |

D'après ce Tableau, on voit que :

1° Les chaleurs de dissolution des sels hydratés de même composition sont à peu près constantes;

2° Les chaleurs de dissolution des sels anhydres ont le même signe que pour les chlorures et azotates anhydres des mêmes métaux. Les sels de baryum, de plomb absorbent de la chaleur; les sels de calcium, de strontium, de magnésium, de zinc et de cuivre donnent lieu à un dégagement de chaleur.

3° Les chaleurs de neutralisation ont à peu près les mêmes valeurs que pour les acides azotique et chlorhydrique; elles sont, par là même, conformes à la loi d'Andrews et prévues par cette loi.

Mais ce sont les chaleurs de dissolution de l'acide picrique et des picrates solides, qui déterminent le rapprochement des chaleurs de neutralisation de ces trois acides d'un caractère si différent; les chaleurs mêmes de formation des sels dans l'état solide étant tout à fait distinctes.

4° En effet, les chaleurs de formation des picrates anhydres solides indiquent que l'ordre relatif de l'affinité des bases pour l'acide picrique solide suit une marche très différente pour l'acide picrique et pour les acides formique et acétique (*voir* les Tableaux de M. Berthelot, *Annuaire des Longitudes pour* 1885, p. 618); l'écart entre les chaleurs de formation des sels de potasse et des sels de zinc, par exemple, est 18,6 pour les acétates, au lieu de 31,7 pour les picrates.

5° Les picrates de magnésium et de cuivre, anhydres, sont formés avec une perte insignifiante d'énergie des composants, et le picrate de zinc absorbe même un peu de chaleur; d'où il résulte que ces derniers picrates anhydres donneront un effet utile plus considérable que les autres, sous l'influence d'un même oxydant (1).

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot, que je prie d'agréer l'expression de ma reconnaissance.

# SUR LA CHALEUR DE COMBUSTION DE LA BENZINE;

PAR MM. STOHMANN, P. RODATZ ET HERZBERG (1).

Traduit par DANIEL BERTHELOT.

La chaleur de combustion de la benzine a déjà été déterminée par Berthelot (2) et Thomsen (3).

Le premier de ces physiciens conclut de ses observations que cette chaleur de combustion est égale pour la vapeur de benzol à 783 200$^{cal}$, ou pour la benzine liquide à 776 000$^{cal}$. Au contraire, d'après le dernier ouvrage de Thomsen, la chaleur de combustion de la benzine en vapeur à 18° est 799 350$^{cal}$, ou celle de la benzine liquide 791 870$^{cal}$.

En présence d'un écart aussi considérable entre les chiffres de ces deux physiciens, il nous parut nécessaire d'entreprendre de nouvelles déterminations: d'autant plus que nous avons le dessein de prendre la chaleur de combustion de la benzine comme point de départ de toute une série de recherches thermochimiques.

Il est clair que la chaleur de combustion de la benzine ne peut être déterminée que par la combustion dans l'oxygène libre. Nous avons fait construire ici notre calorimètre par M. Hugershoff, en nous conformant essentiellement aux indications de MM. Berthelot et Louguinine (4).

*Sur la méthode de combustion dans l'oxygène libre.* — Les combinaisons riches en carbone ne brûlent qu'avec

(1) *Journal für praktische Chemie;* 1886.

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXIII, p. 193 (1881); par la méthode de détonation et t. XIII, p. 15 (1878); par la méthode de combustion ordinaire.

(3) *Thermochemische Untersuchungen,* t. IV, p. 59.

(4) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXVII, p. 347.

la plus extrême difficulté dans l'oxygène. Pour chacune d'elles, il faut commencer par trouver, au moyen d'expériences préliminaires, une forme particulière de la lampe; puis on doit rechercher la longueur et la grosseur de la mèche d'amiante qui correspondent aux propriétés du corps à étudier : il serait en effet impossible d'obtenir une combustion régulière si l'on ne remplissait pas entièrement toutes les conditions particulières propres à chaque substance. Faute de prendre toutes ces mesures, il peut arriver : ou bien qu'il se forme du noir de fumée, ou bien que du carbone se sépare sur l'orifice de la lampe, ou bien enfin que la flamme s'éteigne tout à coup. Si l'on a affaire à des substances volatiles, durant l'échauffement de la lampe, il se forme des vapeurs dont une partie disparaît sans brûler, puis, une fois mélangée à l'oxygène, peut donner lieu à des explosions. On peut remédier facilement à ce dernier inconvénient en introduisant dans la chambre à combustion une faible partie de l'eau du calorimètre, et en plongeant dans celle-ci la partie inférieure de la lampe. Au moyen de cette mesure de précaution, que M. Louguinine avait déjà suivie, la chaleur est assez rapidement absorbée, notamment avec notre chambre à combustion entourée à la partie inférieure de lames minces de maillechort : de la sorte, il n'y a pas à craindre un échauffement de la lampe et une vaporisation de son contenu. Toutes ces conditions doivent être vérifiées de point en point. Les précautions suivantes doivent encore être prises :

Plus la substance combustible est volatile, plus le col de verre de la lampe doit être long, et plus la mèche qui descend jusqu'au fond doit être fine ; cette mèche ne doit jamais dépasser le trou de combustion.

Avec les corps difficilement volatils, les liqueurs visqueuses, ou les substances qui fondent d'abord durant la combustion, il faut au contraire avoir un col de lampe

court et l'on peut prendre une mèche d'amiante un peu plus grosse.

Il n'y a pas à refroidir extérieurement la flamme. Il peut même être utile d'amener, par l'introduction d'un ou deux fils de platine dans la mèche, un transport de chaleur de la flamme à la substance à brûler.

On ne peut regarder comme valables que les expériences dans lesquelles la combustion a suivi son cours normal depuis le début jusqu'à l'épuisement de la lampe; dans lesquelles, ni dans la chambre à combustion, ni dans la boule du tube à chlorure de calcium, il ne s'est déposé la plus légère trace de noir de fumée; dans lesquelles, à l'orifice de la lampe, il n'y a pas de carbone qui se soit séparé; dans lesquelles enfin la masse de substance brûlée, calculée d'après l'acide carbonique trouvé, coïncide à quelques milligrammes près avec le chiffre déduit de la perte de poids de la lampe. Un accord complet n'est pas possible ici, parce que la lampe doit être introduite toute allumée dans le calorimètre, et que, par suite, une petite quantité de substance brûle en dehors de la chambre à combustion. C'est à l'habileté de l'opérateur de réduire au minimum cette cause de perte. Mais, comme cette perte est inévitable, ce n'est pas la quantité de matière indiquée par la balance, mais la quantité déduite de l'acide carbonique trouvé, qu'il faut introduire dans les calculs suivants : la pesée de la lampe avant et après la combustion ne doit être regardée que comme un contrôle de l'expérience. Pour éviter durant la pesée une évaporation du corps, la lampe est placée dans un tube de verre. Le bouchon de la chambre à combustion, auquel est suspendue la lampe, sert à fermer le tube de verre. Celui-ci est entouré par un fil de platine et suspendu verticalement dans la balance. La lampe est transportée de la balance au calorimètre, puis de nouveau emportée hors de celui-ci, enfermée dans le tube de verre.

Dans la préparation de l'oxygène qui sert à la combustion, il faut tenir compte d'une circonstance encore ignorée il y a peu de temps. L'oxygène préparé en chauffant le chlorate de potasse avec le bioxyde de manganèse peut, dans des circonstances données, contenir de l'oxyde de carbone. Notre attention fut attirée sur ce fait dès nos premières combustions, car nous trouvâmes régulièrement dans les produits de combustion de l'acide butyrique plus d'acide carbonique dans l'appareil d'absorption qu'il n'aurait dû y en avoir d'après la quantité de substance employée. Lorsqu'un courant d'oxygène sec, soigneusement débarrassé d'acide carbonique, passa au travers du calorimètre vide, les appareils d'absorption, immédiatement reliés à la chambre de combustion, ne dénotèrent aucun accroissement de poids sensible, tandis que l'oxygène sortant de l'appareil permettait, lorsqu'on le faisait circuler sur du cuivre au rouge, de doser quantitativement l'acide carbonique, sans le moindre doute.

Après l'emploi de $8^{lit}$ d'oxygène, le tube à chaux sodée, qui était joint au tube à oxyde de cuivre par un tube à chlorure de calcium, augmenta de $0^{gr},0255$. Il faut, selon toute probabilité, attribuer la production d'oxyde de carbone à la présence de matières organiques dans le manganèse; car, si, avant d'employer celui-ci, on le chauffe longtemps et à haute température, on obtient ensuite de l'oxygène pur. C'est sans doute à ces impuretés de l'oxygène qu'il faut attribuer le phénomène souvent remarqué : que, dans l'analyse élémentaire des carbures d'hydrogène, on trouve des nombres dont la somme dépasse 100.

L'oxygène soigneusement purgé d'acide carbonique et de vapeur d'eau est amené, avant son introduction dans la chambre à combustion, à une température exactement connue et voisine de 17°. A cet effet, il se rend par un tube étroit de maillechort, de $3^{m}$ environ de longueur, enroulé en spirale, dans un récipient, entouré de corps mauvais

conducteurs de la chaleur, rempli de 2$^{lit}$ d'eau environ et placé immédiatement auprès du calorimètre.

Les produits de la combustion, dès qu'ils ont traversé le serpentin de la chambre à combustion, se rendent dans les appareils d'absorption. Ceux-ci (série A) se composent d'abord de trois tubes en U, à chlorure de calcium, placés les uns au-dessus des autres, puis de trois tubes remplis de chaux sodée. Cette substance est réduite en grains de la grosseur des grains de moutarde. Grâce à cette petitesse, elle absorbe l'acide carbonique avec une telle facilité que la presque totalité de celui-ci reste retenue dans le premier tube, tandis que le poids du dernier reste tout à fait ou à peu près invariable. Pour plus de sûreté, après chaque expérience, on remplit de nouveau le premier tube, bien que sa capacité d'absorption soit loin d'être épuisée. D'autre part, la chaux sodée n'offre, avec ce diamètre comparable à celui d'une graine, aucun obstacle notable au passage des gaz. Les tubes à chlorure de calcium sont pesés avant et après l'expérience, non pas pour évaluer la masse d'eau formée pendant la combustion, mais pour estimer la masse d'eau non condensée dans la chambre à combustion, qui intervient dans le calcul par sa chaleur de vaporisation. En pesant l'eau condensée dans la chambre à combustion et dans le serpentin nous vîmes qu'il serait presque impossible d'éviter par la dessiccation la présence de l'eau qui se dépose à l'extérieur sur la chambre et sur le long serpentin. Les six tubes à absorption sont suspendus à une barre horizontale au moyen de fils argentés, et cette barre est supportée par un étau que l'on peut élever ou abaisser au moyen d'un pignon et d'une crémaillère. Cette dernière disposition, indiquée par Louguinine, est nécessaire, afin de pouvoir élever et abaisser en même temps que la chambre à combustion l'appareil d'absorption qui s'y rattache.

Au sortir des appareils d'absorption, les produits de combustion se rendent dans un tube à oxyde de cuivre, porté

au rouge, puis dans une nouvelle série (série B) d'appareils d'absorption. L'emploi de ces derniers est nécessaire : car à chaque combustion il se forme de l'oxyde de carbone et il reste de l'hydrogène non brûlé. La grandeur de l'erreur commise en négligeant cet oxyde de carbone a été évaluée dans une série de treize combustions de vapeur de benzine. Cette erreur se monte en moyenne à $754^{cal}$ pour le poids moléculaire, soit 0,1 pour 100 de la chaleur totale; elle est telle que le résultat trouvé est toujours trop fort de cette quantité. Bien que la faute ainsi commise soit petite, elle mérite pourtant d'être évitée.

Le dernier tube d'absorption est enfin relié à un aspirateur, dont la rapidité d'écoulement est réglée de telle sorte qu'un manomètre rempli d'acide sulfurique concentré, et placé dans la conduite de gaz oxygène, en avant de la chambre à combustion, ne dénote jamais un excès de pression. La pression dans la chambre à combustion ne doit jamais dépasser celle de l'atmosphère, car certains corps, dès qu'ils brûlent sous un faible excès de pression, donnent lieu à la formation du noir de fumée.

Il fallait protéger le calorimètre contre la chaleur rayonnante du fourreau dans lequel le tube à oxyde de cuivre était chauffé. A cet effet, entre le dernier tube à chaux de la série A et le fourneau à combustion, est placé un réservoir à eau en cuivre, de $75^{cm}$ de long, de $100^{cm}$ de haut et de $15^{cm}$ de large. On y verse $112^{lit}$ d'eau, et on le dispose de sorte que la chaleur rayonnée par le fourneau dans la direction du calorimètre doive traverser la couche d'eau épaisse de $15^{cm}$ qui l'absorbe certainement. Un tube qui traverse cette boîte conduit les gaz des appareils d'absorption au tube à oxyde de cuivre. Indubitablement, la disposition de Louguinine, dans laquelle la combustion de l'oxyde de carbone n'a pas lieu dans le même local, mais dans un espace voisin, séparé par un mur, est préférable à la nôtre. L'aménagement de notre laboratoire ne per-

mettait pas d'adopter ce système. Pourtant notre caisse remplie d'eau représente une protection très suffisante contre ce rayonnement calorifique. D'autre part, le fourneau dans lequel l'oxyde de cuivre est chauffé n'amène aucune modification dans la température du laboratoire pendant la durée de la combustion, car il est allumé longtemps avant le début de l'expérience.

L'endroit qui est exclusivement consacré aux mesures calorimétriques se compose d'une pièce tournée vers le nord, de $8^m,44$ de long, de $6^m,12$ de large et de $4^m$ de haut. Durant l'hiver, elle est chauffée par un bon poêle; des ouvertures permettent de ventiler et d'introduire de l'air froid quand il est nécessaire, de sorte que la température se maintienne très constante à 17°. Le rayonnement émanant directement du poêle ne peut atteindre le calorimètre, car la boîte remplie d'eau dont il a été parlé plus haut est interposée.

Avant de commencer la combustion, on rend la température de l'eau contenue dans l'enceinte du calorimètre égale à celle de l'air. La température de l'eau placée dans le vase calorimétrique est réglée de façon à être au début de l'expérience un peu inférieure, à la fin un peu supérieure à celle de l'air ambiant. L'échauffement et le refroidissement ainsi produits sont introduits dans les calculs.

Une fois toutes les parties de l'appareil disposées, le tube qui sort de la chambre de combustion est relié au premier tube à chlorure de calcium; et le tube qui y pénètre, au serpentin décrit précédemment. Le bouchon de la chambre, qui porte la lampe, est provisoirement remplacé par un bouchon de caoutchouc, puis la chambre est plongée dans l'eau du calorimètre et remplie d'oxygène. Pour pouvoir élever et abaisser avec régularité la chambre fixée à une tige de verre et reliée au reste de l'appareil, cette tige est attachée par une barre horizontale de laiton à une enveloppe que l'on peut mouvoir, au moyen d'un

pignon et d'une crémaillère, le long d'un support placé au-dessus du calorimètre.

Après un court séjour de la chambre à combustion dans l'eau du calorimètre, commence l'expérience préalable par laquelle on évalue l'échauffement de l'eau du calorimètre dû aux corps ambiants. Après que le mouvement d'horlogerie qui actionne l'agitateur hélicoïdal Berthelot a été mis en train, dès que l'eau du calorimètre est bien mélangée, on lit la température $\tau_1$. Soixante secondes après, environ, on fait une seconde lecture $\tau_2$, et ainsi de suite pendant dix à douze minutes, de manière à avoir une série de nombres $\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n$.

Cependant, un second observateur mesure le poids de la lampe remplie. Puis, après la lecture $\tau_n$, la chambre à combustion est soulevée dans l'air, jusqu'à ce que son col s'élève au-dessus de l'eau; on y plonge rapidement la lampe allumée, puis on abaisse de nouveau la chambre au-dessous du niveau de l'eau. Le plus rapidement possible on remet l'agitateur en activité; on ouvre le robinet à oxygène jusqu'à ce qu'un courant régulier de gaz pénètre dans la chambre; on règle le robinet de l'aspirateur jusqu'à ce que le manomètre indique l'égalité des pressions, et on observe la température initiale de combustion $\theta_1$. Durant toute la durée de la combustion, de minute en minute, on lit le thermomètre; et l'on continue ainsi jusqu'à ce que, après l'extinction de la lampe, les dernières différences de températures deviennent tout à fait régulières. On obtient une seconde série de nombres $\theta_1$, $\theta_2, \theta_3, \ldots, \theta_n$.

Il se produit ensuite sous l'influence des corps ambiants un refroidissement de l'eau du calorimètre, que l'on suit de nouveau au thermomètre de minute en minute jusqu'à ce que les variations deviennent régulières. On obtient ainsi, grâce à cette expérience postérieure, une troisième série $\tau'_1, \tau'_2, \tau'_3, \ldots, \tau'_n$.

De ces trois séries de nombres on déduit la valeur de la correction $\Sigma \Delta t$ par la méthode Regnault-Pfaundler.

D'après les augmentations de poids des appareils à absorption, nous constatâmes qu'il y avait environ $0^{gr},0885$ de vapeur d'eau qui s'étaient échappés de la chambre à combustion : il faut ajouter leur chaleur de vaporisation, soit $53^{cal},1$, à la chaleur de combustion.

Il y avait aussi $0^{gr},017$ d'acide carbonique formé avec l'oxyde de carbone : il faut donc ajouter une quantité d'oxyde de carbone équivalente à cette quantité d'acide carbonique, dans le calcul de la chaleur de combustion du corps ; ceci représente $25^{cal},9$. On trouve donc pour la chaleur totale

$$8625,3 + 53,1 + 25,9 = 8704^{cal},3.$$

La perte de poids de la lampe remplie de benzine, durant la combustion, était de $0^{gr},8746$. Il y avait en tout, durant la combustion, $2^{gr},9607$ d'acide carbonique formés, ce qui correspond à $0^{gr},8749$ de benzine. Les deux évaluations concordent suffisamment dans cette expérience.

$0^{gr},8749$ ont fourni $8704^{cal},3$; on a donc pour $1^{gr}$ de benzine $9949^{cal}$.

### *Combustion de la benzine liquide.*

La benzine employée dans nos expériences venait de chez Kahlbaum, à Berlin. Cette benzine est qualifiée de benzine cristallisée, exempte de thiophène. Elle contenait des traces d'humidité dont elle fut débarrassée par l'introduction de fines plaques de soude. Sous l'influence d'un refroidissement modéré, elle se prenait en une masse blanche cristalline. Son point d'ébullition restait constant et de $79°,4$ sous une pression de $743^{mm}$, la température de la colonne mercurielle en dehors de l'enveloppe étant 38°. Les combustions donnèrent les résultats suivants :

| Expériences. | Pour 1$^{gr}$. | Pour le poids moléculaire = 78$^{gr}$. |
|---|---|---|
| | cal | cal |
| 1..... | — 9996 | — 779688 |
| 2..... | — 9976 | — 778128 |
| 3..... | — 10012 | — 780936 |
| 4..... | — 9949 | — 776022 |
| 5..... | — 10039 | — 783042 |
| 6..... | — 9969 | — 777582 |
| 7..... | — 10041 | — 783198 |
| Moyenne... | — 9997 | — 779799 |

*Combustion de la vapeur de benzine.*

Bien que ces expériences fussent suffisamment concordantes, nous désirions pourtant avoir une vérification plus complète de ces nombres.

C'est pourquoi nous fîmes une seconde série d'expériences, dans lesquelles nous brûlions la benzine en vapeur. A la température de 17° la benzine, dans un courant d'air de rapidité moyenne, s'évapore en telle quantité que l'air chargé de cette vapeur brûle avec une flamme claire et qu'il est facile de rendre régulière.

L'air qui servait à l'évaporation de la benzine sortait d'un gazomètre. Il était soigneusement desséché, privé d'acide carbonique; puis il passait dans un tube de verre de o$^{m}$,10 de long, rempli de coton imbibé de benzine. Pour la combustion, on se servait d'un étroit tube de verre ordinaire, que l'on introduisait dans la chambre à combustion, au moyen d'un bouchon percé, après avoir allumé et réglé la flamme. La flamme brûlait très tranquillement dans l'oxygène sans formation de noir de fumée et sans séparation de la moindre trace de carbone; de telle sorte que nous pûmes employer un seul et même tube pour toutes nos expériences. La combustion cessait immédiatement dès que l'on fermait le robinet à air.

Ces expériences donnèrent les résultats suivants :

| Expériences. | Par gramme. | Pour le poids moléculaire. |
|---|---|---|
| | cal | cal |
| 1 ..... | — 10126 | — 789828 |
| 2 ..... | — 10103 | — 788034 |
| 3 ..... | — 10087 | — 786786 |
| 4 ..... | — 10077 | — 786006 |
| 5 ..... | — 10113 | — 788814 |
| 6 ..... | — 10104 | — 788112 |
| 7 ..... | — 10077 | — 786006 |
| 8 ..... | — 10068 | — 785304 |
| 9 ..... | — 10097 | — 787566 |
| 10 ..... | — 10111 | — 788658 |
| 11 ..... | — 10076 | — 785928 |
| 12 ..... | — 10109 | — 788502 |
| Moyenne... | — 10096 | — 787488 |

Pour comparer les résultats de cette série d'expériences avec ceux de la précédente, il y a lieu de tenir compte de la chaleur de vaporisation de la benzine et de faire le calcul pour la benzine liquide à 17°.

Selon Regnault, la chaleur totale de vaporisation de la benzine de 0° à $t$° est

$$-\lambda = 109 + 0{,}2443\,t - 0{,}0001315\,t^2$$

et, par suite, pour la molécule liquide ou $78^{gr}$ pris à 0°; la vapeur étant à 17° $= 8823^{cal}$.

Ensuite, la chaleur spécifique moléculaire de la benzine, selon Kopp, est $0{,}450 \times 78 = 35{,}1$. Enfin pour la benzine liquide à 17° : $35{,}1 \times 17 = 597^{cal}$.

Par suite, on a, d'après les déterminations précédentes, pour la chaleur de combustion de la benzine liquide à 17° :

$$787488 - 8823 + 597 = 779262^{cal}.$$

Les deux séries d'expériences concordent entre elles aussi exactement qu'on peut le désirer. La moyenne des

nombres obtenus, soit

$$\frac{779799 + 779262}{2} = 779530^{cal}$$

peut donc être regardée comme la véritable chaleur de combustion de la benzine à la température ordinaire.

La chaleur de fusion de la molécule de benzine solide, selon Pettersen, est — $2268^{cal}$. La chaleur de combustion de la benzine solide est donc $779530 - 2268 = 777262^{cal}$.

La chaleur de formation, si l'on prend les chiffres de Berthelot

$$C = 94^{Cal}\ (^1), \qquad H^2 = 69^{Cal},$$

est :

| | cal |
|---|---|
| Vapeur de benzine à 17°..... | — 16488 |
| Benzine liquide à 17°..... | — 8530 |
| Benzine solide..... | — 6262 |

Mais, si l'on prend les chiffres de Thomsen :

$$C = 96960^{Cal}\ (^2) \quad \text{et} \quad H^2 = 68360^{Cal},$$

on trouve pour la chaleur de formation :

| | cal |
|---|---|
| Vapeur de benzine..... | + 352 |
| Benzine liquide..... | + 8310 |
| Benzine solide..... | + 10578 |

Suivant que l'on adopte les nombres de l'un ou de l'autre de ces deux savants, on arrive à des résultats entièrement contradictoires ($^3$).

Comparons maintenant les résultats de nos recherches à ceux des deux autres observateurs. La chaleur de combustion de la benzine liquide est :

| | cal |
|---|---|
| Selon Berthelot..... | 776000 |
| » Thomsen..... | 791870 |
| » nous..... | 779530 |

(1) Carbone diamant.

(2) Carbone amorphe.

(3) Ce qui tient surtout à la différence de l'état initial du carbone.

Si l'on représente par 100 la valeur trouvée par Berthelot, notre valeur sera représentée par 100,4. Ces deux valeurs sont donc très voisines. Au contraire, les résultats de Thomsen sont complètement différents.

En présence de cet écart, il paraît nécessaire de soumettre à un examen attentif chacune des séries d'expériences effectuées par Thomsen.

Dans la première série (1880), la chaleur de combustion de la benzine en vapeur fut évaluée à $805\,800^{cal}$. La benzine était purifiée par cristallisation, mais elle n'était vraisemblablement pas tout à fait pure; en outre, il s'était glissé dans les calculs une faute de transcription. La chaleur nécessaire à la vaporisation avait été produite par un faible échauffement (1).

En corrigeant la faute de calcul, la valeur donnée ci-dessus fut remplacée plus tard, dans le tome IV des *Recherches thermochimiques*, par le nombre $798\,770^{cal}$.

Dans une seconde série d'expériences, publiée en 1882, la benzine fut préparée au moyen de l'acide benzoïque provenant de l'acide hippurique, « afin de ne laisser subsister aucun doute sur la pureté du corps ». La benzine fut brûlée à l'état de vapeur en présence de l'air atmosphérique. Quant à un échauffement, il n'en est pas question : d'où il faut conclure que cet échauffement fort inutile fut omis dans ce cas. Le résultat de cette série fut $787\,950^{cal}$ avec les valeurs particulières suivantes :

$$789\,320^{cal},\quad 788\,580^{cal},\quad 788\,980^{cal},\quad 787\,720^{cal},\quad 785\,140^{cal}.$$

Des recherches poursuivies sur les carbures aromatiques firent penser à Thomsen que ces nombres étaient trop faibles; et comme il ne pouvait, par suite de la petite quantité de benzine retirée de l'acide hippurique, garantir entièrement la pureté de la benzine, il fit deux nou-

(1) *Thermochemische Untersuchungen*, t. IV, p. 59.

velles séries de déterminations, l'une avec de la benzine cristallisée, pure de thiophène, de Kahlbaum, l'autre avec de la benzine que Schuchardt avait retirée, à Görlitz, de l'acide benzoïque. La vaporisation de la benzine fut produite par échauffement, car Thomsen donne 36° et 38° pour la température de la vapeur. Comme résultat de ces deux séries, on trouve pour la vapeur à 18° : 800 010$^{cal}$ et 799 280$^{cal}$.

Si l'on compare les résultats de la seconde série d'expériences avec les nôtres, on trouve le plus complet accord. Les valeurs moyennes 787 950 et 787 488 ne pouvaient se rapprocher plus qu'elles ne font. Et, comme nous l'avons montré plus haut, puisque nos évaluations concordent avec celles de Berthelot, il en résulte que les résultats de cette série de Thomsen concordent avec ceux de Berthelot. Or, quand il arrive que trois observateurs différents trouvent tous le même résultat, on peut à peine douter de l'exactitude de ce résultat. Nous devons donc accorder à cette série d'expériences, rejetée comme inexacte par Thomsen, une plus grande importance qu'aux autres.

Comment, par quelles causes, expliquer les nombres trop élevés donnés par Thomsen pour la première, la troisième et la quatrième série de ses expériences? C'est ce que l'on ne peut guère faire que par voie de conjecture. Les conditions dans lesquelles fut entreprise la seconde série de recherches paraissent être différentes des autres. Dans la dernière, la benzine fut vaporisée par échauffement dans un *brûleur universel* placé immédiatement au-dessous du calorimètre, tandis que dans la seconde série d'expériences il n'est pas question d'échauffement. Il est donc probable que l'ensemble des résultats propres de Thomsen renferme des valeurs trop hautes, par suite d'un transport de chaleur du brûleur universel au calorimètre.

La critique adressée par M. Stohmann à la détermination de la chaleur de combustion de la benzine de M. Thomsen s'applique à la plupart des déterminations de chaleurs de combustion, contenues dans le quatrième Volume des *Recherches thermochimiques* du même auteur. Si on les compare aux déterminations très soignées faites par M. Louguinine et par d'autres observateurs à l'aide des procédés ordinaires, on trouve des écarts de $1\frac{1}{2}$, 2 et jusqu'à 3 centièmes. Il n'est guère douteux que ces écarts soient attribuables, au moins en majeure partie, à l'emploi du brûleur universel, destiné à vaporiser les corps avant de les brûler, dans la chambre à combustion proprement dite. Pour les corps chlorés et sulfurés, les produits des combustions étant plus compliqués et plus difficiles à analyser exactement, l'étendue des erreurs d'expérience est plus considérable encore.

M. B.

## SUR LA CHALEUR DE COMBUSTION DE LA HOUILLE;

PAR MM. SCHEURER-KESTNER ET MEUNIER-DOLLFUS.

### TROISIÈME MÉMOIRE [1].

En étudiant, il y a seize ans, la chaleur de combustion de la houille, dont aucune détermination n'avait été faite avant nous, nous avons reconnu qu'il est impossible de l'évaluer, même approximativement, d'après la composition chimique du combustible. Le calcul fait d'après la règle indiquée par Dulong, et qui consiste à retrancher de

[1] Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXI, p. 436 (1870); et 5e série, t. II, p. 325 (1874).

la somme obtenue par l'addition de la chaleur de combustion des éléments la chaleur de combustion d'une quantité d'hydrogène équivalente à l'oxygène renfermé dans la substance soumise à l'expérience, ce calcul donne souvent des résultats trop bas. La simple addition de la chaleur de combustion de tous les éléments donne quelquefois des résultats trop élevés ou exacts ou même des résultats trop bas.

Les expériences faites par nous depuis cette époque ont confirmé les conclusions tirées de nos premiers travaux. Les unes datent de loin, mais n'ont pas encore été publiées dans ce Recueil; les autres, entreprises par l'un de nous tout récemment, ont eu pour objet l'étude du combustible d'un nouveau bassin et la répétition d'une expérience ancienne, destinée à répondre à des critiques qui ne nous ont pas été épargnées en Allemagne.

Dans nos premières expériences, nous avons opéré sur le combustible réduit en poudre. Cette condition nous était imposée, parce que nous tenions à obtenir des moyennes et que nous ignorions, à cette époque, qu'il suffit de tenir un compte rigoureux de la quantité de cendres laissée par l'échantillon brûlé dans le calorimètre pour obtenir la chaleur de combustion exacte de la houille pure. La combustion en était rendue beaucoup plus difficile, et nous avons été obligés, pour éviter la fumée et des projections, d'employer des mélanges d'oxygène et d'air dont les proportions variaient avec chaque espèce de houille. Depuis lors, nous avons reconnu que, pour avoir la composition et la chaleur de combustion exactes et moyennes d'une houille, il n'est pas nécessaire de recourir aux précautions minutieuses (1) que nous avons prises en 1870. Calculant tous les résultats sur la matière combustible pure, c'est-à-dire sur la houille, dé-

(1) *Ann., loc. cit.*, p. 437.

duction faite de l'humidité et des cendres, il suffit de prélever sur le combustible à essayer un morceau dont des fragments brûlent dans le calorimètre plus facilement que la substance pulvérulente; nous avons reconnu, en effet, que la houille pure provenant du même puits possède une même chaleur de combustion, quelle que soit la quantité de cendres qu'elle renferme; cela se comprend aisément, du reste, puisque les cendres se composent de matières minérales ayant imprégné mécaniquement le ligneux qui a donné naissance à la houille et ne s'y trouvent qu'à l'état de simple mélange. Toutefois, nous n'avions pas voulu faire usage de ce procédé avant d'avoir pu confirmer cette opinion par l'expérience.

L'inégale répartition des matières minérales dans la houille rend indispensable la pesée des cendres obtenues dans chaque combustion calorimétrique. On ne peut échapper à cette obligation qu'en opérant sur un combustible broyé en poudre impalpable, et encore les résultats ne sont-ils pas bien concordants. La différence énorme de densité entre la houille et la substance minérale fait que cette dernière gagne rapidement le fond des vases dans lesquels on opère pour la dessiccation, le broyage ou même la pesée de la substance. Nous avons indiqué, dans notre Mémoire de 1870, les précautions à prendre pour se mettre, autant que possible, à l'abri de ces causes d'inexactitude lorsqu'on fait usage d'un combustible pulvérisé (1). Nous avons montré comment il faut s'y prendre pour obtenir un échantillon moyen d'un tas de houille. Ces règles doivent être observées chaque fois que l'on veut connaître *une composition moyenne;* mais il n'est

(1) Les observations précédentes nous ont été suggérées par des expériences calorimétriques publiées par un chimiste allemand, et dont les résultats ne peuvent pas avoir de valeur, précisément à cause de l'emploi d'un calorimètre dont le système exclut la possibilité de peser les cendres du combustible brûlé.

pas nécessaire de les appliquer pour connaître la chaleur de combustion de la houille pure, qu'il est toujours facile de transformer en chaleur de combustion moyenne, du moment que l'on connaît la composition moyenne.

Malgré les précautions les plus minutieuses et la pulvérisation du combustible, quand celui-ci est très chargé de substances minérales, on ne réussit pas toujours à obtenir un échantillon pulvérisé qui donne des résultats concordants pour sa teneur en cendres; les parties minérales sont répandues dans la houille d'une manière si inégale que nous avons trouvé, entre autres, des résultats variant de 12,49 à 16,74 pour 100 de cendres pour le même échantillon de houille pulvérisé, intimement mélangé et placé dans un tube en verre fermé par un bout; quelques espèces seulement, par suite, sans doute, d'une constitution plus régulière de la houille elle-même, ont donné des nombres très rapprochés. Mais on ne peut jamais être sûr de posséder un échantillon homogène représentant la composition moyenne d'un combustible, si l'on n'a, au préalable, fait un nombre suffisant de dosages de cendres qui permettent de constater que le mélange est suffisamment intime.

L'inégalité avec laquelle les parties minérales sont réparties dans certaines masses houillères est si grande que des fragments, détachés d'un morceau de houille paraissant très homogène et pesant seulement $1^{kg}$ environ, ont donné entre 12 et 18 pour 100 de cendres.

### *Houille de Bwlf (pays de Galles).*

Cette houille et la suivante sont employées sur les bateaux transatlantiques, où l'on a le plus grand intérêt à transporter le moins de cendres possible :

$2^{gr},540$ ont perdu, à 105°.... $0^{gr},016$

$3^{gr}$, 504 ont produit :

| | |
|---|---|
| Coke | 2,876 |

$0^{gr}$, 2491 a produit :

| | |
|---|---|
| Cendres | 0,00765 |
| Eau | 0,081 |
| Acide carbonique | 0,7987 |

$0^{gr}$, 2100 a produit :

| | |
|---|---|
| Cendres | 0,0075 |
| Eau | 0,0738 |
| Acide carbonique | 0,6739 |

| | 1. | 2. | Moyenne. |
|---|---|---|---|
| Eau | 0,63 | 0,63 | 0,63 |
| Carbone | 87,44 | 87,52 | 87,48 |
| Hydrogène | 3,54 | 3,83 | 3,68 |
| Cendres | 3,07 | 3,57 | 3,32 |
| O + Az + S | 5,32 | 4,45 | 4,89 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

| | |
|---|---|
| Coke | 82,08 |
| Hydrocarbures | 17,92 |
| | 100,00 |

*Composition de la houille pure.*

| | | |
|---|---|---|
| Carbone fixe | 82,01 | 91,08 |
| Carbone des hydrocarbures | 9,07 | |
| Hydrogène | | 3,83 |
| O + Az + S | | 5,09 |
| | | 100,00 |

*Composition de la partie volatile.*

| | |
|---|---|
| Carbone | 50,44 |
| Hydrogène | 21,28 |
| Azote et oxygène | 28,28 |
| | 100,00 |

*Chaleur de combustion.*

| | gr |
|---|---|
| Matière employée | 0,4460 |
| Cendres obtenues | 0,016 |
| Acide carbonique recueilli, calculé en oxyde de carbone | 0,0121 |
| Eau recueillie | 0,0000 |
| Carbone non brûlé | 0,104 |
| Élévation de température du calorimètre (corrections faites) | 1°,3613 |
| Valeur du calorimètre | 2117$^{cal}$ |

| | cal |
|---|---|
| 1°,3613 à 2117$^{cal}$ | 2882 |
| Carbone non brûlé 0$^{gr}$,104 à 8080$^{cal}$ | 840 |
| Oxyde de carbone 0$^{gr}$,0121 à 2403$^{cal}$ | 29 |
| 0$^{gr}$,427 de substance sèche, cendres déduites, a produit | 3751 |

Soit 8780$^{cal}$ pour l'unité de poids.

## *Houille de Powels.*

1$^{gr}$,725 a perdu à 105°... 0$^{gr}$,013

3$^{gr}$,660 ont produit :

| | |
|---|---|
| Coke | 3,190 |

0$^{gr}$,1928 a produit :

| | |
|---|---|
| Cendres | 0,008 |
| Eau | 0,0675 |
| Acide carbonique | 0,626 |

0$^{gr}$,2087 a produit :

| | |
|---|---|
| Cendres | 0,0069 |
| Eau | 0,075 |
| Acide carbonique | 0,6721 |

| | 1. | 2. | Moyenne. |
|---|---|---|---|
| Eau | 0,75 | 0,75 | 0,75 |
| Carbone | 88,55 | 87,82 | 88,36 |
| Hydrogène | 3,81 | 3,91 | 3,86 |
| Cendres | 4,15 | 3,30 | 3,72 |
| O + Az + S | 2,74 | 4,22 | 3,31 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

| | | |
|---|---|---|
| Coke | 87,16 | |
| Hydrocarbures | 12,84 | |
| | 100,00 | |
| Carbone fixe | 87,35 | 92,49 |
| Carbone des hydrocarbures | 5,14 | |
| Hydrogène | | 4,04 |
| OAz + S | | 3,47 |
| | | 100,00 |

*Composition de la partie volatile.*

| | |
|---|---|
| Carbone | 40,69 |
| Hydrogène | 31,93 |
| Azote et oxygène | 27,38 |
| | 100,00 |

*Chaleur de combustion.*

| | I. |
|---|---|
| | gr |
| Matière employée | 0,4495 |
| Cendres obtenues | 0,0165 |
| $CO^2$ en CO | 0,00224 |
| Eau recueillie | 0,000 |
| Carbone non brûlé | 0,0485 |
| Élévation de température du calorimètre (corrections faites) | 1°,601 |
| | cal |
| 1°,601 à 2117cal | 3390 |
| Carbone non brûlé 0gr,0485 à 8080cal | 392 |
| Oxyde de carbone 0gr,0224 à 2403cal | 53 |
| 0gr,4297 de substance pure et sèche a produit | 3835 |

Soit 8927cal pour l'unité de poids.

## *Houille de la Ruhr (Altendorf).*

L'échantillon soumis à la détermination calorimétrique provient de la mine d'Altendorf. Cette houille renferme généralement entre 10 et 12 pour 100 de cendres. Mais

l'échantillon sur lequel ont porté nos expériences n'en renfermait que de 1 à $2\frac{1}{2}$ pour 100.

$0^{gr},3008$ de substance sèche, cendres déduites, a donné :

| | |
|---|---|
| Eau | 0,1164 |
| Acide carbonique | 0,9876 |

$0^{gr},3269$ a donné :

| | |
|---|---|
| Eau | 0,1196 |
| Acide carbonique | 1,0798 |

$1^{gr},000$ a donné : 0,010 d'azote dosé à l'état d'ammoniaque.

$5^{gr},100$ ont donné : 4,920 de coke renfermant 0,076 de cendres.

| | 1. | 2. | 3. | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|
| Carbone | 89,76 | 90,09 | » | 89,92 |
| Hydrogène | 4,29 | 4,06 | 3,98 (1) | 4,11 |
| Azote | 1,00 | 1,00 | » | 1,00 |
| Oxygène | 4,95 | 4,85 | » | 4,97 |
| | 100,00 | 100,00 | » | 100,00 |

| | |
|---|---|
| Coke | 83,87 |
| Hydrocarbures | 16,13 |
| | 100,00 |

| | | |
|---|---|---|
| Carbone fixe | 83,87 | 89,92 |
| Carbone des hydrocarbures | 6,05 | |
| Hydrogène | | 4,11 |
| Azote | | 1,00 |
| Oxygène | | 4,97 |
| | | 100,00 |

*Composition de la partie volatile.*

| | |
|---|---|
| Carbone | 39,7 |
| Hydrogène | 27,2 |
| Azote et oxygène | 33,1 |
| | 100,0 |

(1) Dosé sur une plus grande quantité de substance.

*Chaleur de combustion.*

Cette houille est assez facile à brûler dans le calorimètre en se servant d'oxygène pur au lieu du mélange d'oxygène et d'azote.

La houille a été préalablement séchée à 110°.

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| Matière employée. .. | 0,5224 | 0,5204 | 0,5558 |
| Cendres obtenues.... | 0,0093 | 0,0040 | 0,0058 |
| $CO^2$ en CO. ..... | 0,132 | 0,0044 | 0,0812 |
| Eau recueillie..... | 0,003 | 0,0084 | 0,0039 |
| Hydrogène..... | 0,00033 | 0,0009 | 0,0004 |
| Carbone non brûlé. . | 0,0177 | 0,0079 | 0,0185 |
| Élévation de température du calorimètre (corrigée). ..... | 2°,5184 | 2°,166 | 2°,203 |
| Valeur du calorimèt. | 1672cal | 2117cal | 2117cal |

1. 2°,5184 à 1672cal..... 4210cal
H 0gr,00033 à 34600cal..... 10
CO 0gr,132 à 2403cal..... 317
Carbone non brûlé 0gr,0177 à 8080cal.... 143
0gr,5131 de substance pure a produit.... 4680

Soit 9121cal pour l'unité de poids.

2. 2°,166 à 2117cal..... 4585cal
H 0gr,0009 à 34600cal..... 31
CO 0gr,0044 à 2403cal..... 10
C 0gr,0079 à 8080cal..... 65
0gr,5164 de substance pure a produit.... 4691

Soit 9083cal pour l'unité de poids.

3. 2°,203 à 2117cal..... 4663cal
H 0gr,0004 à 34600cal..... 14
CO 0gr,0812 à 2403cal..... 195
C 0gr,0185 à 8080cal..... 149
0gr,5500 de substance pure a produit.... 5021

Soit 9129cal pour l'unité de poids.

| | |
|---|---|
| Première expérience..... | 9121 |
| Deuxième » ..... | 9083 |
| Troisième » ..... | 9129 |
| Moyenne..... | 9111 |

### *Houille de Ronchamp.*

Nous avons brûlé dans le calorimètre, en 1868, quatre différents échantillons de cette houille, mais les résultats que nous avons obtenus ayant été taxés d'excessifs en Allemagne, quoiqu'on n'ait eu à nous opposer aucune expérience, l'un de nous a repris cette étude. Les résultats obtenus au calorimètre en 1884 sont conformes à ceux de 1868.

L'analyse a donné, pour la houille sèche et pure de cendres :

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|
| Carbone... | 89,22 | 89,11 | 88,91 | 89,13 |
| Hydrogène. | » | 5,15 | 5,15 | 4,99 |
| Azote..... | 1,30 | » | » | » |
| Soufre..... | 1,03 | » | » | » |
| Coke..... | 78,81 | » | » | » |

| | | |
|---|---|---|
| Coke..... | 78,81 | |
| Hydrocarbures..... | 21,19 | |
| | 100,00 | |
| Carbone fixe..... | 78,81 | 89,09 |
| Carbone des hydrocarbures... | 10,28 | |
| Hydrogène..... | | 5,09 |
| Azote..... | | 1,30 |
| Soufre..... | | 1,03 |
| Oxygène par différence..... | | 3,49 |
| | | 100,00 |

*Composition de la partie volatile.*

| | | |
|---|---|---|
| Carbone..... | | 51,0 |
| Hydrogène..... | | 25,3 |
| Azote..... | 6,4 | 23,7 |
| Oxygène..... | 17,3 | |
| | | 100,0 |

Je n'ai pas compté le soufre au nombre des substances volatiles, parce qu'il reste dans le coke pour la plus grande partie.

*Chaleur de combustion.*

La combustion a été faite, comme en 1868, au moyen d'un mélange d'un tiers d'air et de deux tiers d'oxygène. Seulement la substance, au lieu d'être employée à l'état de poudre, l'a été en fragments. Aussi la combustion a-t-elle été bien plus complète; il n'est resté que $30^{mgr}$ à $40^{mgr}$ de coke par opération.

L'échantillon a été prélevé sur un wagon parti de la mine dans le courant du mois de décembre 1884.

| | gr |
|---|---|
| Matière employée sèche et pure..... | 0,4507 |
| $CO^2$ en CO..... | 0,10509 |
| Eau recueillie en H..... | 0,00127 |
| Carbone non brûlé..... | 0,0305 |
| Élévation de température du calorimètre (corrigée)..... | 1°,6875 |
| | cal |
| Valeur du calorimètre..... | 2117 |

| | |
|---|---|
| 1°,6875 à 2117 calories..... | 3572 |
| Carbone non brûlé $0^{gr},0305$ à $8080^{cal}$. | 246 |
| Oxyde de carbone $0^{gr},1059$ à $2403^{cal}$. | 254 |
| Hydrogène $0^{gr},00127$ à $34600^{cal}$..... | 43 |
| $0^{gr},4507$ de substance pure a produit. | 4115 |

Soit $9130^{cal}$ pour l'unité de poids.

Les deux échantillons de houille de Ronchamp que nous avons étudiés en 1868, et qui se rapprochent le plus de celui de 1884, donnent, par comparaison avec ce dernier :

| | Premier échantillon de 1868. | 1884. | Second échantillon de 1868. |
|---|---|---|---|
| Carbone..... | 89,96 | 89,09 | 88,38 |
| Hydrogène..... | 5,09 | 5,09 | 4,42 |
| Azote..... | 1,28 | 1,30 | 1,20 |
| Oxygène et soufre. | 3,67 | 4,52 | 6,00 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Chaleur de combustion..... | $9167^{cal}$ | $9130^{cal}$ | $9117^{cal}$ |

La houille de 1884 vient donc se placer, tant pour sa composition que pour sa chaleur de combustion, entre deux échantillons de la même houille, brûlés dans notre calorimètre en 1868, et la concordance des résultats est telle qu'il n'est pas possible d'avoir des doutes sur l'exactitude de nos expériences anciennes et les conclusions que nous en avons tirées.

Dans l'analyse de la houille de Ronchamp faite par nous en 1884, nous avons dosé le soufre. En supposant qu'il soit transformé, pendant la combustion, en acide sulfureux, il ne produirait pour l'unité de poids que $22^{cal}$ ($1,03$ à $2200^{cal} = 22$). C'est donc une quantité négligeable.

Depuis la publication de nos premières déterminations calorimétriques, il n'est pas à notre connaissance qu'il en ait été publié d'autres que celles de MM. Bunte (1), Fischer (2) et Schwackhoefer (3).

Celles de M. Bunte ont été faites dans des conditions particulières qui ne permettent de considérer ni son grand appareil comme un véritable calorimètre, ni les résultats

(1) Publication de la Société fondée à Munich pour l'étude des combustibles.

(2) *Polytechnische Journal;* 1885, novembre, p. 330.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie;* 1884, p. 453.

qu'il a obtenus comme des déterminations calorimétriques. L'unique détermination de M. Fischer a porté sur une houille dont il n'a pas indiqué la provenance, mais qui possède un pouvoir calorifique très supérieur à celui que donne le calcul (8319$^{cal}$ recueillies contre 8209 que donne l'addition de la chaleur de combustion du carbone et de l'hydrogène et 7885 que donne le calcul selon Dulong). Enfin, M. Schwackhoefer a publié un grand nombre de déterminations calorimétriques dans le courant de l'année 1884, mais aucune d'elles ne porte sur l'une des houilles étudiées par ses prédécesseurs. Pour l'une d'entre elles, la chaleur de combustion dépasse de 6 pour 100 le calcul de Dulong et est à $\frac{1}{2}$ pour 100 près égale à l'addition de la chaleur de combustion des éléments.

Les expériences faites jusqu'à présent confirment ce que nous avions établi dès 1870, à savoir que la chaleur de combustion de la houille est quelquefois supérieure à l'addition de celle des éléments qui la composent, et dépasse souvent le calcul fait suivant la loi de Dulong; que, par conséquent, on ne peut pas la calculer en partant de la composition élémentaire du combustible.

Dans toutes nos déterminations calorimétriques, nous avons fait usage de gaz secs pour alimenter la combustion de la substance. Nous y avons été amenés par la difficulté, rencontrée dès nos premières expériences, de faire passer régulièrement dans le serpentin les produits gazeux de la combustion une fois qu'il s'y était formé quelques gouttes d'eau. La quantité de gaz introduits pendant la combustion de la houille est trop considérable pour qu'elle puisse jamais être saturée par l'eau produite par la combustion de l'hydrogène (l'eau hygrométrique en a été préalablement chassée); il en résulte que les nombres par lesquels nous avons représenté la chaleur de combustion de la houille se rapportent à la combustion de la houille

avec l'eau à l'état de vapeur. Il faut donc, pour comparer la chaleur de combustion observée à celle qui est calculée, faire usage, pour l'hydrogène, du nombre 29087 (1), qui représente l'eau gazeuse entre 15° et 25°, sans variation de température à l'entrée et à la sortie des gaz de l'appareil calorimétrique.

Nous avons résumé dans le Tableau suivant les résultats de toutes les expériences calorimétriques que nous avons faites sur la houille. Nous y avons mis en regard la composition élémentaire du combustible, ainsi que sa chaleur de combustion calculée et observée. Les nombres qui représentent la chaleur de combustion calculée des combustibles qui ont fait l'objet de notre Mémoire de 1870 sont inférieurs à ceux que nous avions indiqués, parce que, à cette époque, nous avions négligé de tenir compte du dégagement de l'eau produite à l'état de vapeur, et employé en conséquence le coefficient de 34500 pour l'hydrogène, au lieu de celui de 29087.

| Désignation des houilles. | Composition | | | Chaleur de combustion observée. — Eau gazeuse entre 15° et 25°. | Chaleur de combustion calculée. — Addition de celle des éléments H=29087. |
|---|---|---|---|---|---|
| | C. | H. | O+Az+S. | | |
| | | | *Ronchamp.* | | |
| I..... | 89,96 | 5,09 | 4,95 | 9163 | 8748 |
| II..... | 88,38 | 4,42 | 7,20 | 9117 | 8426 |
| III..... | 87,43 | 4,56 | 8,01 | 9081 | 8401 |
| IV..... | 87,49 | 5,10 | 7,40 | 8946 | 8552 |
| V..... | 89,09 | 5,09 | 5,82 | 9130 | 8678 |

(1) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 104.

| Désignation des houilles. | Composition | | | Chaleur de combustion observée. — Eau gazeuse entre 15° et 25°. | Chaleur de combustion calculée. — Addition de celle des éléments H=29087. |
|---|---|---|---|---|---|
| | C. | H. | O + Az + S. | | |
| | | | *Saarbruck.* | | |
| Duttweiler. .... | 83,82 | 4,60 | 11,58 | 8724 | 8110 |
| Altenwald..... | 83,14 | 4,73 | 12,51 | 8633 | 8092 |
| Sulzbach..... | 83,05 | 4,95 | 12 | 8603 | 8153 |
| Heinitz..... | 80,49 | 4,71 | 14,80 | 8487 | 7873 |
| Von der Heydt.. | 81,56 | 4,98 | 13,46 | 8462 | 8037 |
| Friedrichsthal. . | 78,97 | 4,67 | 16,36 | 8457 | 7738 |
| Louisenthal..... | 76,87 | 4,68 | 18,45 | 8215 | 7575 |
| | | | *Creuzot.* | | |
| Gras..... | 88,48 | 4,41 | 7,11 | 9623 | 8431 |
| Mi-gras..... | 90,07 | 4,10 | 5,83 | 9425 | 8469 |
| Maigre..... | 90,79 | 4,24 | 4,97 | 9263 | 8570 |
| Anthracite..... | 92,36 | 3,66 | 3,98 | 9456 | 8527 |
| | | | *Blanzy.* | | |
| Montceau..... | 78,58 | 5,23 | 16,19 | 8325 | 7870 |
| Anthraciteux. .. | 87,02 | 4,72 | 8,26 | 9111 | 8404 |
| | | | *Anglaises.* | | |
| Bwlf..... | 91,08 | 3,83 | 5,09 | 8780 | 8473 |
| Powel..... | 92,49 | 4,04 | 3,47 | 8949 | 8649 |
| | | | *Russes.* | | |
| Groucheski..... | 96,66 | 1,35 | 1,99 | 8259 | 8203 |
| Miouki..... | 91,45 | 4,50 | 4,05 | 8695 | 8698 |
| Galoubosski. ... | 82,67 | 5,07 | 12,26 | 8021 | 8154 |
| *Anzin*. ..... | 84,45 | 4,21 | 11,32 | 9257 | 8047 |
| *Denain*. ..... | 83,94 | 4,43 | 11,63 | 9050 | 8070 |
| *Ruhr* (Altendorf) | 89,92 | 4,18 | 5,90 | 9111 | 8480 |

# SUR LA CHALEUR DE FORMATION DE QUELQUES PHTALATES;

PAR M. ALBERT COLSON.

La comparaison thermique des trois acides phtaliques et celle de leurs sels sont intéressantes au point de vue de la connaissance de l'isomérie : c'est pourquoi, sous la bienveillante direction de M. Berthelot, j'ai déterminé la chaleur de formation de quelques phtalates.

## PRÉPARATION DES ACIDES.

Si l'acide phtalique pur s'obtient sans difficulté en soumettant l'acide du commerce à des cristallisations répétées, il n'en est pas de même pour les acides métaphtalique et paraphtalique. Le premier surtout ne peut s'extraire des produits d'oxydation du métaxylène qui n'est jamais exempt de paraxylène. Voici la marche que j'ai suivie pour l'obtention de ces deux acides; elle a été ébauchée dans une publication antérieure (1).

Les carbures sont, par l'action du brome à chaud, transformés en bibromures $C^6H^4(CH^2Br)^2$; ceux-ci se présentent sous la forme de beaux cristaux dont la pureté se contrôle alors facilement. La saponification de ces bromures par l'eau fournit des glycols qui sont eux-mêmes cristallisés, par conséquent purs. Ces glycols, dissous dans 30 à 50 fois leur poids d'eau alcaline, sont traités à une douce température par un excès de permanganate que l'on ajoute à la liqueur portion par portion. Les phtalates alcalins ainsi produits sont décomposés par l'acide chlorhydrique qui précipite les acides métaphtalique et paraphta-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. II ; 1885.

lique. Il suffit de laver ces précipités à l'eau bouillante pour avoir des corps purs.

OPÉRATIONS THERMIQUES.

Les trois acides phtaliques engendrent des sels neutres $C^8H^4O^4M^2$; mais les métaphtalates et les paraphtalates acides $C^8H^4O^4MH$ ne s'obtiennent pas facilement; dès que l'on ajoute quelques gouttes d'un acide minéral à la dissolution de leur sel neutre de soude, les acides métaphtalique et paraphtalique se déposent, et le précipité persiste malgré l'ébullition de la liqueur. Nous n'étudierons donc que les sels neutres de ces deux acides. Pour déterminer la valeur des constantes thermiques, nous ferons usage de deux procédés : l'un direct, l'autre indirect servant de contrôle.

### 1° *Sels de soude.*

On projette dans 250$^{cc}$ d'une solution de soude à $\frac{1}{4}$ d'équivalent par litre 5$^{gr}$,18 d'acide phtalique, quantité correspondant à la parfaite neutralisation de l'alcali :

| Chaleur dégagée. | Élévation de température. | Température initiale. | Durée de l'expérience. |
|---|---|---|---|
| | ° | ° | m |
| 22,12... | 2,59 + 0,105 (correction) | 10,76 | 7 |
| 22,00... | 2,60 + 0,08 » | 9,68 | 5 |
| 22,08... | 2,61 + 0,08 » | 9,80 | 5 |

La valeur moyenne est donc 22,066 :

$$C^8H^4O^4H^2 \text{ solide} + Na^2O \text{ dissous} = C^8H^4O^4Na^2 \text{ dissous} + H^2O \text{ liquide...} \quad + 22^{Cal},06.$$

Cette méthode, pour être appliquée commodément aux acides métaphtalique et paraphtalique, nécessite une légère modification. Si l'on se contente de projeter les corps

séchés à 100° dans la quantité de soude strictement nécessaire à leur saturation, la dissolution des dernières portions se fait avec une extrême lenteur à cause de leur faible solubilité; les corrections deviennent alors incertaines. Pour parer à cet inconvénient, j'ai dissous ces acides dans un excès de soude variant de $\frac{1}{20}$ à $\frac{1}{10}$. Cet excès, qui n'apporte d'ailleurs aucune perturbation dans les résultats, a toujours été contrôlé par titrages.

*Acide métaphtalique.*

| Chaleur dégagée. | Élévation de température. | | Température initiale. | Durée de l'expérience. |
|---|---|---|---|---|
| | $t$ | | | |
| | ° | | ° | m |
| 16,80... | 1,90 + 0,15 | (correction) | 13,97 | 17 |
| 17,88... | 2,10 + 0,095 | » | 13,02 | 10 |
| 17,56... | 2,08 + 0,06 | » | 12,80 | 7 |

*Acide paraphtalique.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 16,05... | 1,80 + 0,15 | (correction) | 13,60 | 15 |
| 16,38... | 1,90 + 0,10 | » | 12,70 | 9 |
| 16,56... | 1,94 + 0,09 | » | 10,92 | 8 |

*Chaleur de dissolution de l'acide phtalique.* — Vers 12°, $1^{gr},5$ d'acide phtalique en dissolvant dans $250^{cc}$ d'eau abaisse la température du liquide de $0°,175$ environ; $1^{gr},3$ d'acide phtalique dans les mêmes conditions produit un froid de 0°, 15.

La moyenne de ces deux expériences concordantes correspond à $4^{Cal},87$ pour la chaleur de dissolution d'une molécule d'acide phtalique.

La chaleur de dissolution des acides isomères n'a pas été déterminée, ces corps étant presque insolubles.

*Acide phtalique dissous.* — Dans une dissolution aqueuse d'acide phtalique titré ($6^{gr}$ à $7^{gr}$ d'acide par litre), j'ajoute la quantité de soude nécessitée par la saturation soit en une fois, soit en deux portions égales.

| Chaleur dégagée. | Élévation de température à 15°. |
|---|---|
| 27,27..... | 1°,20 |

En saturant successivement les deux équivalents d'eau de constitution de l'acide bibasique, on trouve :

| | | |
|---|---|---|
| Premier équivalent ..... | 14,70 | 0,65<br>0,65 |
| Deuxième équivalent ..... | 12,63 | 0,55<br>0,56 |

Les nombres déterminés directement pour la saturation par la soude de l'acide métaphtalique et de l'acide paraphtalique ont été contrôlés de la manière suivante :

On additionne le sel de soude dissous d'une solution très étendue d'acide chlorhydrique; les acides aromatiques se déposent aussitôt, et l'on constate des élévations de température de 0°,50 à 0°,81. Le calcul indique que la neutralisation de l'acide métaphatlique par la soude correspond à un dégagement de chaleur de $17^{Cal},3$ (en négligeant l'influence d'un faible excès d'acide libre), tandis que la constante correspondante pour l'acide paraphtalique serait 16,6. Les deux nombres suivants me semblent voisins de la vérité :

| | |
|---|---|
| Acide métaphtalique (solide) + 2(Na OH) dissous = phtalate neutre dissous + $H^2O$..... | + $17^{Cal},5$ |
| Acide paraphtalique (solide) + 2(Na OH) dissous = phtalate neutre dissous + $H^2O$..... | + $16^{Cal},5$ |

Si l'on veut obtenir la chaleur de formation de ces composés à l'état solide, on fera usage des nombres suivants, qui ne présentent d'ailleurs qu'une exactitude relative, la variation de la température n'ayant pas dépassé 0°,12, et qui ont été obtenus en opérant comme il suit :

Après avoir exactement saturé par la soude des poids connus d'acide phtalique, on évapore à sec, au bain-marie, dans le calorimètre, et l'on cherche la chaleur dégagée par l'addition de la quantité d'eau nécessaire pour obtenir le degré de concentration habituel; on trouve ainsi :

*Chaleur de dissolution des divers phtalates neutres desséchés à* 100°.

| | | |
|---|---|---|
| 1$^{mol}$ d'orthophtalate $C^8H^4O^4Na^2$ dégage..... | + | 0,24 |
| 1$^{mol}$ de métaphtalate » » ..... | — | 0,80 |
| 1$^{mol}$ de paraphtalate » » ..... | — | 0,60 |

D'où l'on peut tirer :

| | Eau liquide. | Eau solide. |
|---|---|---|
| Orthophtalale solide..... | 31,6 | 28,8 |
| Métaphtalate » ..... | 28,1 | 25,2 |
| Paraphtalate » ..... | 26,9 | 24,1 |

J'ai encore déterminé la chaleur de formation des phtalates de plomb et des phtalates d'argent, mais ces nombres me paraissent présenter moins d'intérêt que les précédents, parce que ces sels affectent des états physiques fort différents. Les orthophtalates sont cristallisés; les autres sels sont amorphes et même gélatineux; or M. Berthelot a remarqué que ce dernier état était défavorable aux déterminations calorimétriques, et j'ai constaté des écarts supérieurs à une calorie entre deux opérations en apparence identiques.

### 2° *Sels de plomb.*

Ils sont insolubles et s'obtiennent par voie de double décomposition à l'aide de l'azotate de plomb dissous; voici les résultats trouvés pour la formation d'une molécule des divers phtalates. Les opérations ont été faites sur

des quantités de matière renfermant de 3$^{gr}$ à 5$^{gr}$ d'acide phtalique combiné.

| | | Variation de température. | Température initiale. |
|---|---|---|---|
| | | ° | |
| Orthophtalate .... | — 0,34 Cal | 0,02 | 15,08 |
| | | 0,04 avec excès d'azotate de plomb | 11,50 |
| Métaphtalate..... | + 1,35 | 0,04 | 14,84 |
| | | 0,105 | 10,50 |
| | | 0,11 | 15,58 |
| Paraphtalate..... | + 3,20 | 0,24 avec excès d'azotate de plomb | 15,38 |
| | | 0,19 | 15,23 |

La formation des phtalates neutres de plomb précipités depuis l'acide et la base solides dégage, par conséquent,

| | Cal |
|---|---|
| Pour l'orthophtalate ..... | + 9,70 |
| Pour le métaphtalate..... | + 6,80 |
| Pour le paraphtalate..... | + 8,0 |

### 3° *Sels d'argent.*

La précipitation des phtalates neutres de soude par l'azotate d'argent fournit les résultats ci-dessous :

| | Chaleur dégagée. | Élévation de température. | Température initiale. |
|---|---|---|---|
| | Cal | | |
| Acide orthophtalique... | 5,20 | 0,40 | 15,44 |
| | 5,28 | 0,40 | 15,35 |
| » métaphtalique ... | 8,00 | 0,60 | 15,68 |
| | 7,90 | 0,40 | 15,65 |
| » paraphtalique.... | 11,60 | 0,60 | 15,36 |
| | 13,00 | 0,63 | 16,00 |

D'après ces données, la chaleur de formation des phtalates neutres d'argent à l'état précipité serait pour

$$C^8H^6O^4 \text{ (cristallisé)} + Ag^2O = C^8H^4O^4Ag^2 + 2HO.$$

| | Cal |
|---|---|
| Orthophtalate d'argent..... | +10,30 |
| Métaphtalate » ..... | + 8,45 |
| Paraphtalate » ..... | +11,10 ou +12,50 |

*Contrôle.* — Ces précipités argentiques, après décantation du liquide limpide et lavages à l'eau distillée, ont été mis en suspension dans l'eau et soumis à l'action d'une dissolution de sel marin à $\frac{1}{4}$ d'équivalent par litre. Ce contrôle conduit aux chaleurs de formation suivantes :

| | Cal |
|---|---|
| Orthophtalate d'argent ..... | + 9,8 |
| Métaphtalate » ..... | + 8,8 |
| Paraphtalate » ..... | +11,8 |

# INFLUENCE DU DEGRÉ DE CONCENTRATION SUR LE POINT DE CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS;

PAR F.-M. RAOULT,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Grenoble.

## COEFFICIENTS D'ABAISSEMENT.

Lorsqu'on dissout successivement, dans une même masse d'eau, des quantités égales d'une même substance, on détermine un abaissement du point de congélation de plus en plus grand. Si ces différentes quantités de matière se constituent sous le même état au sein de la dissolution, si elles sont sans action chimique sur le dissolvant, aussi bien que sur la substance déjà dissoute, chacune d'elles modifie le point de congélation comme si elle était seule, et, dès lors, *l'abaissement du point de congélation est proportionnel au poids total de la matière dissoute dans un poids d'eau constant.* Cela suppose, toutefois, que l'action inconnue, en vertu de laquelle chaque molécule dissoute abaisse le point de congélation du dissolvant, est indépendante de la température. L'expérience prouve qu'il en est réellement ainsi. Blagden a, en effet, observé (1) que la loi énoncée ci-dessus se vérifie pour plusieurs sels anhydres. M. Rüdorff (2) a montré que la même loi s'applique également aux sels hydratés, à la condition d'admettre qu'une certaine quantité d'eau fait partie intégrante de la substance dissoute. Pour obtenir l'abaissement du point de congélation, produit par une quantité déterminée d'un

(1) *Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London*, vol. 78, p. 277; 1788.

(2) *Annalen der Phys. und Chem. von Poggendorff*, t. CXIV, CXVI, CXXII; 1861-64.

corps dans $100^{gr}$ d'eau, il suffit donc (la loi de Blagden étant supposée applicable) de multiplier cette quantité par un coefficient constant pour chaque substance, appelé par M. de Coppet (1) *coefficient d'abaissement,* et qui n'est autre que l'*abaissement rapporté à* $1^{gr}$ *du même corps, dissous dans* $100^{gr}$ *d'eau.*

Si l'on suppose le corps dissous à l'état d'hydrate, complètement désagrégé et non condensé, son coefficient d'abaissement K se calcule comme il suit :

Soient P le poids d'un corps anhydre, qu'on introduit dans $100^{gr}$ d'eau, et $p$ le poids d'eau qu'on suppose combiné avec P pour former un hydrate qui se dissout ensuite; soit C l'abaissement du point de congélation. Le poids du corps dissous est alors $P+p$ et celui de l'eau dissolvante est $100-p$. Par suite, le poids du corps hydraté dissous dans $100^{gr}$ d'eau est $\frac{(P+p)100}{100-p}$. En divisant l'abaissement C par cette quantité, on obtient le *coefficient d'abaissement du corps supposé hydraté.* Ce coefficient est donc

$$\frac{C(100-p)}{(P+p)100} = K.$$

Dans cette expression, la quantité K est constante, sous les conditions mentionnées ci-dessus.

Dans les limites de température et de concentration où la composition du corps dissous reste la même, on a

$$\frac{p}{P} = n,$$

la quantité $n$ étant constante. Introduisant cette condition dans l'équation ci-dessus, il vient

$$\frac{C(100-nP)}{P(n+1)100} = K. \qquad (1)$$

(1) *Annales de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXIII, XXV, XXVI; 1871-72.

Les quantités C et P sont données par l'expérience, mais $n$ est inconnu. MM. Rüdorff et de Coppet ont essayé de le déterminer en cherchant quelle valeur il faut lui attribuer pour que la quantité K soit constante et indépendante de P; mais, en général, ils n'y ont qu'imparfaitement réussi, et leurs conclusions ne s'accordent pas toujours. C'est ainsi, par exemple, que M. Rüdorff a été conduit à attribuer au chlorure de calcium en dissolution la formule

$$CaCl^2 + 6H^2O,$$

tandis que M. de Coppet lui a attribué la formule

$$CaCl^2 + 15H^2O.$$

L'emploi de la formule (1) n'est donc ni sûr ni pratique.

Pour couper court à toutes les discussions et échapper à toutes les incertitudes relatives à l'état d'hydratation des corps dissous, j'ai toujours évité l'emploi du *coefficient d'abaissement des corps supposés hydratés,* représenté par la formule précédente (1), et j'ai fait un usage exclusif (1) du *coefficient d'abaissement brut ou apparent,* représenté par le rapport $\frac{C}{P}$, et qui, seul, peut être donné par l'expérience directe.

Le quotient $\frac{C}{P}$ doit être constant, d'après la loi de Blagden, quand le corps est dissous à l'état anhydre et dans les conditions mentionnées ci-dessus; mais il varie si le corps dissous est hydraté, et d'autant plus que P est plus grand et que la proportion d'eau combinée $\frac{1}{n+1}$ est plus considérable. Alors, ce n'est plus qu'une conception analytique. Dans tous les cas, c'est une valeur fort importante et qui, bien étudiée, peut servir à calculer, sans aucune hypothèse, toutes les quantités qui se rapportent à la question

(1) RAOULT, *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXVIII; 6e série, t. II et IV; 1883-85.

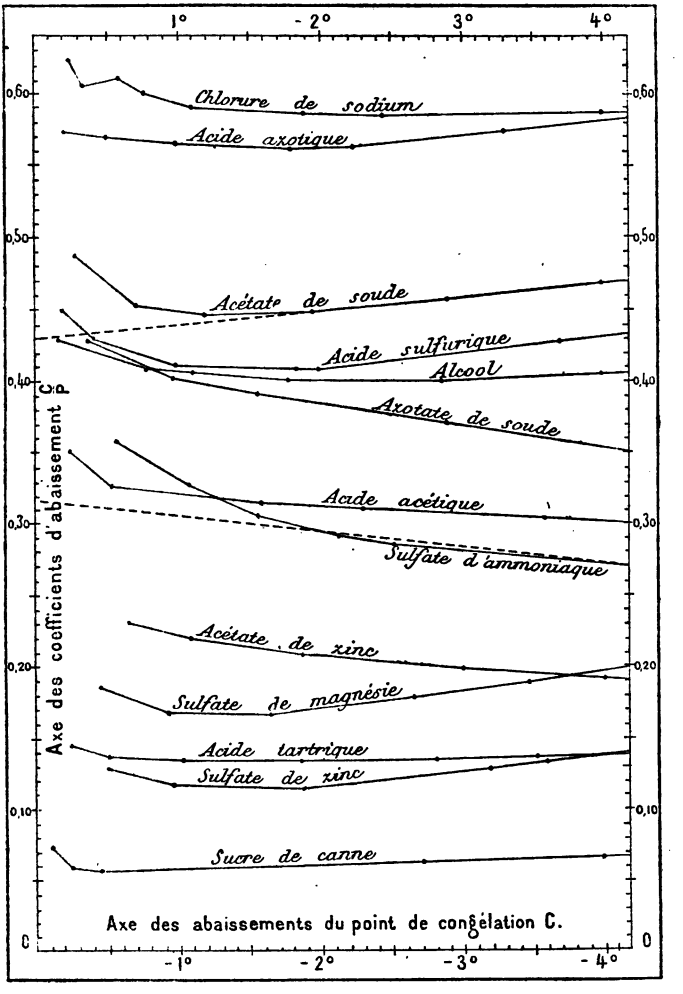
qui nous occupe. Peut-être n'ai-je pas assez légitimé l'usage que j'en ai fait dans mes travaux antérieurs; je demande la permission d'y revenir et d'en présenter, cette fois, une étude suffisante.

Prenons pour abscisses les abaissements C du point de congélation, et pour ordonnées les *coefficients d'abaissement bruts* $\frac{C}{P}$, calculés en prenant pour P le poids de matière *anhydre* dissous dans $100^{gr}$ d'eau. Nous obtenons ainsi des courbes qui représentent la variation des coefficients d'abaissement bruts des diverses substances, suivant que leurs dissolutions se congèlent à des températures plus ou moins basses, c'est-à-dire qu'elles sont plus ou moins concentrées.

J'ai tracé dans la *fig.* 1 ci-contre un certain nombre de ces courbes pour les valeurs de C comprises entre $0°,2$ et $4°$. Je n'y ai pas fait figurer la partie comprise entre $C = 0°$ et $C = 0°,2$, parce que les valeurs de $\frac{C}{P}$ y sont trop incertaines pour entrer en ligne de compte. Quant aux valeurs de $\frac{C}{P}$ qui correspondent à des valeurs de C supérieures à $1°$, elles sont exemptes d'erreurs appréciables, comme le montre la parfaite régularité de presque toutes les courbes obtenues. Ces courbes sont simples, généralement sans sinuosités, assez semblables à des arcs d'hyperbole. La partie la plus courbe de ces arcs est voisine de l'axe des ordonnées et tourne sa convexité du côté des abscisses. La partie la moins courbe s'éloigne, au contraire, de l'axe des ordonnées en devenant de plus en plus rectiligne. En général, la partie rectiligne de chaque courbe est comprise entre $C = 2°$ et $C = 4°$ et elle se continue souvent beaucoup plus loin. Elle peut d'ailleurs, suivant l'état du corps dans la dissolution, se diriger parallèlement à l'axe des abscisses, ou s'en écarter, ou s'en rapprocher; de là trois cas à considérer et que nous allons étudier et expliquer

d'abord. Nous nous occuperons ensuite de la partie non rectiligne.

Fig. 1.




Courbes des coefficients d'abaissement bruts $\frac{C}{P}$.

Premier cas. — *La partie rectiligne de la courbe est parallèle à l'axe des abscisses.* — Cette disposition

se produit nécessairement lorsque le corps en dissolution est anhydre, non décomposé par le dissolvant et complètement désagrégé. Alors, en effet, le quotient $\frac{C}{P}$ est constant, d'après la loi de Blagden, et il reste le même pour toutes les valeurs de P et, par conséquent, de C. *Les valeurs successives que prend le quotient* $\frac{C}{P}$, *quand le corps existe en dissolution à l'état anhydre et dans un état de condensation constant ou nul, sont donc représentées par une ligne droite parallèle à l'axe des abscisses.*

C'est à peu près ce qui arrive, comme on le voit dans la *fig.* 1, pour le chlorure de sodium, pour l'alcool, pour l'acide tartrique, etc., dès que l'abaissement C du point de congélation est plus grand que 2°.

Deuxième cas. — *La partie rectiligne s'écarte de l'axe des abscisses.* — Il en est nécessairement ainsi quand le corps, sans être ni décomposé ni condensé, existe à l'état d'hydrate au sein de la dissolution. Alors le coefficient d'abaissement K du corps hydraté est constant et donné par la formule (1) déjà établie (p. 290).

Si l'on représente par Δ la différence entre le coefficient d'abaissement brut $\frac{C}{P}$ et le coefficient d'abaissement K du corps hydraté, on a

$$\Delta = \frac{C}{P} - K. \qquad (2)$$

Éliminant P entre les deux équations (1) et (2), il vient, tout calcul fait,

$$\Delta = \frac{n}{100} \times C + Kn.$$

Si, dans cette expression, on remplace Δ par sa valeur (2), on obtient une équation d'où l'on tire

$$\frac{C}{P} = \frac{n}{100} \times C + K(n+1). \qquad (3)$$

ce qui est l'équation d'une droite, dont l'ordonnée à l'origine est positive et dont l'abscisse à l'origine est négative. *Les différentes valeurs de* $\frac{C}{P}$ *sont donc, quand le corps est dissous à l'état hydraté, représentées par une droite qui s'écarte de l'axe des abscisses.* C'est ce qui arrive (*fig.* 1) pour l'acétate de soude, l'acide sulfurique, le sulfate de magnésie, etc., dès que les valeurs de C sont plus grandes que 2°.

La tangente de l'angle que fait cette droite avec l'axe des abscisses est, d'après l'équation (3), égale à $\frac{n}{100}$.

Si $\frac{C'}{P'}$ et $\frac{C''}{P''}$ sont les ordonnées et C′ et C″ les abscisses de deux points pris sur cette droite, l'équation de la droite peut être, comme on sait, écrite sous la forme suivante

$$\frac{C}{P} = \frac{\frac{C''}{P''} - \frac{C'}{P'}}{C'' - C'} C + \frac{C'' \frac{C'}{P'} - C' \frac{C''}{P''}}{C'' - C'}, \tag{4}$$

dans laquelle le coefficient de C représente la tangente de l'angle fait par la droite avec l'axe des abscisses.

On a donc

$$\frac{\frac{C''}{P''} - \frac{C'}{P'}}{C'' - C'} = \frac{n}{100}, \tag{5}$$

puisque chacun des deux termes de cette équation (5) représente la tangente d'un même angle.

Or, si M est le poids d'une molécule anhydre du corps dissous, et N le nombre de molécules d'eau combinées avec M au sein de la dissolution, on a nécessairement

$$\frac{N \times 18}{M} = n,$$

et, par suite, en vertu de la relation (5),

$$N = \frac{M \times 100}{18} \times \frac{\frac{C''}{P''} - \frac{C'}{P'}}{(C'' - C')}, \tag{6}$$

équation qui permet de calculer le nombre N de molécules d'eau combinées avec $1^{mol}$ M de substance anhydre, dissoute dans $100^{gr}$ d'eau, quand on connaît deux valeurs de $\frac{C}{P}$ situées dans la partie rectiligne de la courbe. Cette formule, sous une notation et une apparence différentes, avait déjà été établie par M. Rüdorff et par M. de Coppet, d'après d'autres considérations.

Nous tirerons plus loin d'autres conséquences intéressantes de la formule (3).

Troisième cas. — *La partie rectiligne se rapproche de l'axe des abscisses.* — M. de Coppet a remarqué le premier que $\frac{C}{P}$ est décroissant pour plusieurs sels et, en particulier, pour les azotates de soude, d'ammoniaque, de baryte, de strontiane, de plomb. « Cela tient probablement, dit-il (*loc. cit.*), à ce que le sel, dans les dissolutions, a lui-même été altéré par le dissolvant. Peut-être, dans certains cas, les dissolutions contiennent-elles seulement un mélange de deux hydrates du sel. » Mais cette explication, sur laquelle il n'insiste pas d'ailleurs, n'est évidemment pas applicable aux azotates précédents, puisqu'ils sont presque tous très stables et anhydres dans leurs dissolutions. Je crois, pour mon compte, que l'effet en question résulte d'une désagrégation incomplète des molécules dissoutes.

Supposons que les molécules du corps soient anhydres au sein de la dissolution et, de plus, soudées deux à deux en nombre d'autant plus considérable que la température est plus basse; et voyons alors ce que deviendront les valeurs successives de $\frac{C}{P}$. Soient

P le poids total de la matière anhydre existant en dissolution dans $100^{gr}$ d'eau;

C l'abaissement du point de congélation;

$q$ le poids de matière non condensée et $r$ son coefficient d'abaissement;

$q'$ le poids de la matière condensée; $r'$ son coefficient d'abaissement.

On a nécessairement

$$P = q + q'. \tag{7}$$

D'autre part, les abaissements partiels produits isolément par $q$ et $q'$ sont, en vertu de la loi de Blagden, $qr$ et $q'r'$. On a donc, puisque l'abaissement total C est égal à la somme des abaissements partiels (p. 293),

$$C = qr + q'r'. \tag{8}$$

Comme $r$ et $r'$ sont des constantes, on peut écrire

$$r - r' = R, \tag{9}$$

R étant une quantité constante.

Cela posé, admettons que, sur la quantité totale P de matière dissoute, la portion $q'$, qui se condense pour former des molécules doubles, soit proportionnelle à l'abaissement C du point de congélation; de sorte que l'on ait

$$\frac{q'}{P} = CQ, \tag{10}$$

le facteur Q étant un nombre constant.

Nous avons ainsi quatre équations (7), (8), (9), (10), qui expriment les conditions essentielles du problème. Si, entre ces quatre équations, on élimine $q$, $q'$ et $r'$, il vient, tout calcul fait,

$$\frac{C}{P} = -QRC + r. \tag{11}$$

C'est l'équation d'une droite dont l'ordonnée et l'abscisse

à l'origine sont toutes deux positives. Donc, *quand le corps existe en dissolution à l'état anhydre, et dans un état de condensation proportionnel à* C, *les valeurs successives de* $\frac{C}{P}$ *sont représentées par une droite qui se dirige vers l'axe des abscisses positives.*

C'est précisément ce qui arrive dans le cas qui nous occupe. Avec les azotates, anhydres en particulier, la partie rectiligne se dessine rapidement et se maintient dans un intervalle remarquablement étendu. Par exemple, avec l'azotate d'ammoniaque, la ligne des $\frac{C}{P}$ reste droite de $C = 1°$ à $C = 12°$; avec l'azotate d'argent, elle reste droite de $C = 1°,5$ à $C = 6°$, moment où la dissolution renferme 39 pour 100 de sel et où le coefficient d'abaissement est réduit à la moitié de sa valeur initiale.

Si, dans la formule (11), on fait $C = 0$, il vient

$$\frac{C}{P} = r. \tag{12}$$

C'est-à-dire que *l'ordonnée à l'origine de la droite représente le coefficient d'abaissement que possède la matière dissoute, complètement désagrégée, et avant qu'elle ait subi un commencement de condensation.*

Nous verrons bientôt que les abaissements moléculaires, obtenus en multipliant la valeur de $\frac{C}{P}$ à l'origine par le poids moléculaire de la substance dissoute, satisfont très bien aux lois générales qui régissent ces sortes de quantités; tandis que ceux qu'on calcule par tout autre moyen s'en écartent souvent beaucoup. Ce fait doit être considéré comme une vérification expérimentale de la formule (12) et de la proposition qui l'interprète.

Si la dissolution est assez concentrée pour que toutes les molécules soient condensées, on a

$$p' = P;$$

d'où, en vertu des équations précédentes,

$$\frac{C}{P} = r'.$$

C'est-à-dire que, à partir du moment où la condensation est complète, $\frac{C}{P}$ reste constant et égal à $r'$.

Si les molécules sont condensées par groupes de deux, on a

$$r' = \frac{r}{2};$$

car, d'après les lois établies, le rapport des coefficients d'abaissement $r$ et $r'$ est égal au rapport inverse du poids d'une molécule simple à celui d'une molécule double. Cette valeur étant substituée à $r'$, il vient

$$\frac{C}{P} = \frac{r}{2},$$

c'est-à-dire que, *à partir du moment où toutes les molécules sont soudées deux à deux, la valeur de* $\frac{C}{P}$ *reste constante et égale à la moitié de ce qu'elle est à l'origine.* Cette circonstance ne pourrait se présenter que dans le cas exceptionnel où le corps dissous serait très soluble et où le décroissement de son coefficient d'abaissement serait extrêmement rapide; et, en fait, elle se produit très rarement. Même avec les dissolutions d'azotate d'ammoniaque ou d'azotate de plomb, la saturation arrive avant que $\frac{C}{P}$ soit réduit à la moitié de sa valeur initiale. Avec l'azotate d'argent, cependant, le coefficient d'abaissement $\frac{C}{P}$, qui à l'origine est égal à 0,201, se réduit à 0,100 quand l'abaissement C atteint 6°,02 et, à partir de ce moment, paraît vouloir rester constant; mais

ce dernier point est incertain, parce que, vers $C = 6°,5$, la dissolution est saturée et dépose du sel. Tel qu'il est, ce fait a son intérêt, puisqu'il constitue un commencement de vérification de la dernière conséquence de mon hypothèse.

L'existence d'une partie rectiligne, dans chacune des courbes des coefficients d'abaissement bruts $\frac{C}{P}$, se trouve donc expliquée, ainsi que les diverses inclinaisons que cette partie rectiligne peut présenter par rapport à l'axe des abscisses. Occupons-nous maintenant de la partie non rectiligne, qui avoisine l'axe des ordonnées.

*Partie non rectiligne.* — Chaque courbe, entre $C = 0$ et $C = 1$, présente une forme particulière qu'aucun expérimentateur n'a observée jusqu'ici. Cette forme est celle d'un arc qui se relève à l'approche de l'axe des ordonnées, plus ou moins rapidement suivant la nature de la substance dissoute. Une hydratation croissante avec la dilution produirait un effet tout contraire; il faut donc chercher ailleurs la cause de l'irrégularité. J'ai montré depuis longtemps que toute combinaison de deux corps différents ou similaires, dissous dans le même liquide, est accompagnée d'une diminution dans l'abaissement du point de congélation. Toute décomposition, tout dédoublement chimique ou physique, produit nécessairement un effet inverse, c'est-à-dire une augmentation de l'abaissement et, par conséquent, du coefficient d'abaissement brut $\frac{C}{P}$ de la substance primitivement dissoute. Le relèvement de la courbe des $\frac{C}{P}$, au voisinage de l'axe des ordonnées, doit donc s'expliquer par un commencement de dissociation chimique ou physique des molécules dissoutes.

Dans les dissolvants autres que l'eau, les variations du coefficient d'abaissement brut $\frac{C}{P}$ (obtenu en divisant l'a-

baissement C du point de congélation par le poids P de matière *anhydre* (1) dissoute dans 100$^{gr}$ de dissolvant) sont représentées par des courbes analogues à celles qui sont tracées dans la *fig.* 1. Dans chacune de ces courbes, il y a toujours une partie rectiligne; seulement, elle est comprise entre des limites variables suivant la nature du dissolvant. Ainsi, dans l'acide acétique et dans la benzine employés comme dissolvants, elle est comprise entre $C = 0°,5$ et $C = 2°,5$; tandis que dans l'eau elle est, comme je l'ai dit, comprise entre $C = 2°$ et $C = 4°$. Dans l'acide acétique, les courbes des $\frac{C}{P}$ ne paraissent pas se relever au voisinage de l'axe des ordonnées, comme cela arrive pour presque tous les corps dissous dans l'eau. A part ces différences, on peut leur appliquer sans restriction tout ce qui a été dit plus haut, relativement aux courbes des coefficients d'abaissement bruts des corps dissous dans l'eau.

*Abaissement du point de congélation des mélanges.*

M. de Coppet a conclu de quelques expériences, faites par Blagden, par Rüdorff et par lui-même, que l'abaissement du point de congélation d'un mélange de plusieurs sels, qui n'exercent l'un sur l'autre aucune action chimique, est sensiblement égal à la somme des abaissements que chaque sel produit isolément, quand il existe seul en dissolution dans la même quantité d'eau. J'ai trouvé que cela est généralement vrai, pourvu toutefois que les sels mélangés suivent la loi de Blagden; et j'ai montré qu'on pouvait tirer parti de cette observation pour rechercher comment une base se partage entre deux acides ou un

(1) Par matière *anhydre*, j'entends ici celle qui est exempte non seulement d'eau d'hydratation, mais encore exempte de tout autre composé ayant servi ou servant à la dissoudre.

acide entre deux bases, comment les sels doubles se comportent dans l'eau, etc. (*loc. cit.*). Lorsque les corps mélangés ne suivent pas la loi de Blagden, l'énoncé ci-dessus cesse d'être exact et il doit être remplacé par le suivant, qui convient à tous les cas et qui constitue la véritable *loi des mélanges :*

*Si plusieurs corps, sans action l'un sur l'autre, sont simultanément dissous dans* 100$^{gr}$ *d'eau, chaque corps abaisse la température de congélation en raison de son poids et du coefficient d'abaissement qu'il possède à la température de congélation du mélange.*

Il ne sera pas inutile de présenter quelques résultats, en vue de démontrer cette loi et d'en faire comprendre la signification exacte.

Premier exemple. — J'ai dissous dans 100$^{gr}$ d'eau :

| | $^{gr}$ |
|---|---|
| Azotate de soude..... | 4,464 |
| Chlorure de sodium ..... | 3,286 |

et je trouve, par expérience, que l'abaissement du point de congélation de ce mélange est de 3°,564.

D'après la loi précédente, l'abaissement du point de congélation du même mélange doit se calculer comme il suit :

Les courbes des coefficients d'abaissement bruts $\frac{C}{P}$ montrent que le coefficient d'abaissement pour C = 3°,564 est le suivant :

Coefficient d'abaissement de

| $NaAzO^3$. | NaCl. |
|---|---|
| $\frac{C}{P} = 0{,}360$ | $\frac{C}{P} = 0{,}587$ |

| | $^{o}$ |
|---|---|
| L'abaissement partiel déterminé par 4$^{gr}$,464 de $NaAzO^3$ est donc égal au produit 4,464 × 0,360, c'est-à-dire à.. | 1,607 |
| L'abaissement partiel de 3$^{gr}$,286 de NaCl est, de même, égal au produit 3,286 × 0,587, ou à..... | 1,919 |
| Somme... | 3,526 |

Ainsi, l'abaissement du point de congélation du mélange, calculé d'après la loi énoncée, est 3°,526, nombre très rapproché de l'abaissement observé 3°,564, et qui n'en diffère que de $\frac{1}{93}$ en valeur relative. L'accord est donc aussi satisfaisant qu'on peut le désirer.

DEUXIÈME EXEMPLE. — Considérons le mélange suivant :

| | gr |
|---|---|
| Sulfate de zinc anhydre..... | 5,791 |
| Sulfate de magnésie anhydre..... | 7,047 |
| Eau..... | 100,000 |

L'abaissement du point de congélation de ce mélange est, d'après l'expérience, de 1°,852.

Les courbes des coefficients d'abaissement bruts $\frac{C}{P}$ montrent, d'ailleurs, que, *à cette même température de* 1°,852, le coefficient d'abaissement brut $\frac{C}{P}$ est :

| | gr |
|---|---|
| Pour le sulfate de zinc anhydre, de..... | 0,116 |
| Pour le sulfate de magnésie anhydre, de. | 0,168 |

| | |
|---|---|
| L'abaissement partiel produit par le sulfate de zinc est donc, d'après la loi, 5,791 × 0,116, ou..... | 0,672 |
| L'abaissement partiel produit par le sulfate de magnésie est semblablement 7,047 × 0,168, ou..... | 1,184 |
| La somme des abaissements partiels est donc..... | 1,856 |

L'abaissement calculé du mélange est, d'après cela, 1°,856, et il ne diffère de l'abaissement observé 1°,852 que d'une quantité insignifiante.

Il est inutile de présenter un plus grand nombre d'exemples. J'ajouterai seulement que, d'après mes expériences, la même loi se vérifie avec une approximation aussi grande pour les mélanges suivants, lorsque l'abaissement du point de congélation ne dépasse pas 4° :

Azotate de plomb et azotate de soude,

Acétate de plomb et acétate de soude,

Sulfate d'ammoniaque et sulfate de soude,

Acétate de zinc et acétate de soude,

Acide oxalique et acide tartrique.

*La loi des mélanges* peut donc être considérée comme tout à fait démontrée.

L'application de cette loi exacte aux études de *Statique chimique* et à la *détermination des poids moléculaires* des corps décomposables dans l'eau pure ne présente pas plus de difficultés que l'application de la loi approchée, formulée par M. Coppet, et elle se fait de la même manière (1). On devra donc y recourir toutes les fois qu'on voudra obtenir des résultats tout à fait rigoureux. De plus, comme M. Berthelot l'a fait dans l'étude calorimétrique des mélanges, on devra s'assurer par des expériences spéciales, et en mettant en présence deux à deux tous les corps qui peuvent résulter d'une réaction, que ceux-ci, lorsqu'ils sont mélangés dans une même liqueur, sont bien réellement sans action l'un sur l'autre. Il se produit, en effet, parfois, entre les corps mélangés, des réactions bizarres et impossibles à prévoir.

J'ai trouvé, par exemple, que si l'on dissout dans la même eau du sulfate de zinc et de l'acétate de zinc (deux corps que l'on pourrait croire sans action l'un sur l'autre), l'abaissement observé est supérieur de $\frac{1}{11}$ au résultat calculé. La présence simultanée de ces deux sels, dans une même dissolution, a donc pour effet de provoquer la décomposition partielle de l'un d'eux. J'ignore en quoi peut consister cette décomposition, que les phénomènes thermiques indiquent à peine (M. BERTHELOT, *Méc. chim.*, t. II, p. 315), et ce n'est pas ici le lieu de le discuter. Il me suffit d'avoir montré, par cet exemple, combien les

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. II, p. 103 (1884); *voir* aussi le Mémoire ci-après, p. 317.

expériences de contrôle que je recommandais plus haut sont nécessaires dans les recherches de ce genre.

### *Abaissements moléculaires.*

D'après M. de Coppet, qui a le premier considéré cette quantité importante, l'*abaissement moléculaire* est l'abaissement du point de congélation produit par une molécule de sel dans $100^{gr}$ d'eau. D'une manière générale, *l'abaissement moléculaire d'un corps est égal au produit qu'on obtient en multipliant le coefficient d'abaissement dans le dissolvant considéré par le poids moléculaire du corps dissous.* Il faut ajouter, pour préciser, que ce corps doit être considéré dans les conditions voulues pour qu'il suive la loi de Blagden; c'est-à-dire avec l'état d'hydratation constant qu'il affecte dans les dissolutions moyennement concentrées, et alors qu'il n'est ni décomposé ni condensé. Dans ce qui suit, et pour nous conformer à notre ancienne notation, nous représenterons l'abaissement moléculaire, ainsi défini, par le symbole T.

Le calcul de T a quelquefois présenté des difficultés à M. de Coppet lui-même. Il convient donc de donner à ce sujet quelques explications; pour cela, nous considérerons successivement trois cas, suivant que le coefficient d'abaissement brut $\frac{C}{P}$ est constant, croissant ou décroissant.

Premier cas : *Le coefficient d'abaissement brut* $\frac{C}{P}$ *est constant.* — C'est le cas le plus simple. Il se produit lorsque les corps existent en dissolution à l'état anhydre et sans condensation. Alors la ligne des $\frac{C}{P}$ est, comme nous le savons, une droite parallèle à l'axe des abscisses. *L'ordonnée à l'origine de cette droite, multipliée par le poids moléculaire* M *de la substance dissoute, supposée*

*anhydre, représente donc l'abaissement moléculaire vrai de cette substance.* On a donc ici

$$T = \frac{C}{P} \times M.$$

C'est la formule employée par M. de Coppet dans le cas dont il s'agit.

Deuxième cas : *Le coefficient d'abaissement brut* $\frac{C}{P}$ *est croissant.* — Dans ce cas, comme nous l'avons vu, les corps existent en dissolution à l'état hydraté et sans condensation. Alors M. de Coppet calcule l'abaissement moléculaire de la manière suivante : il cherche la composition qu'il faut attribuer à l'hydrate dissous, pour que son coefficient d'abaissement soit constant et indépendant du degré de concentration ; puis il multiplie le poids de l'hydrate contenu dans $100^{gr}$ d'eau par le poids moléculaire de ce même hydrate. Cette méthode ne lui a pas toujours donné des résultats bien nets. En ce qui concerne le chlorure de sodium, par exemple, M. de Coppet s'exprime ainsi : « La dissolution de ce sel contient probablement (à la température de sa congélation et de son maximum) un *mélange,* soit de sel anhydre et de sel hydraté, soit de deux hydrates.... L'hypothèse la plus vraisemblable que l'on puisse faire à cet égard est que la dissolution contient les hydrates $NaCl + 2H^2O$ et $NaCl + 3H^2O$... » Puis, à la suite de calculs très longs fondés sur cette hypothèse, il arrive à conclure que l'abaissement moléculaire T de ce composé est voisin des valeurs suivantes :

$$NaCl + 2H^2O..... \leqq 33,8$$
$$NaCl + 3H^2O..... \geqq 31,4.$$

D'après cela, il est évident que la méthode de calcul employée par ce savant laisse un peu à désirer.

J'emploie, pour calculer les abaissements moléculaires

vrais T, une règle très sûre fondée sur les propriétés des courbes des coefficients d'abaissement bruts, exposées plus haut.

Soient K le coefficient d'abaissement du corps supposé hydraté, calculé suivant la formule (1), et M′ le poids moléculaire du corps hydraté, l'abaissement moléculaire vrai du corps sera

$$T = KM',$$

ou, puisque l'on a

$$M' = M + nM,$$

$$T = KM(1 + n). \tag{13}$$

Mais l'équation de la partie rectiligne de la courbe des $\frac{C}{P}$ est, nous le savons,

$$\frac{C}{P} = \frac{n}{100} \times C + K(n+1); \tag{3}$$

si, dans cette équation, on fait $C = 0$, on obtient

$$\frac{C}{P} = K(n+1),$$

d'où

$$K = \frac{C}{P(n+1)}.$$

Substituant cette valeur à K dans (13), il vient

$$T = \frac{C}{P(n+1)} \times M(n+1)$$

ou

$$T = \frac{C}{P} \times M. \tag{14}$$

Donc, *dans le cas où* $\frac{C}{P}$ *est croissant, il suffit, pour obtenir l'abaissement moléculaire vrai* T *du corps dissous, de multiplier l'ordonnée à l'origine de la partie*

*rectiligne de la courbe des* $\frac{C}{P}$ *par le poids moléculaire* M *de la substance dissoute, supposée anhydre.*

C'est, comme on voit, la même règle que pour les corps anhydres.

Par exemple, la partie rectiligne de la courbe des $\frac{C}{P}$ de l'acétate de soude, suffisamment prolongée, rencontre l'axe des ordonnées en un point dont l'ordonnée est 0,429 (*fig.* 1); multipliant 0,429 par le poids moléculaire de l'acétate de soude anhydre, qui est 82, on trouve

$$T = 35,2.$$

Troisième cas : *Le coefficient d'abaissement brut* $\frac{C}{P}$ *est décroissant.* — En général, M. de Coppet n'a pas essayé de calculer les abaissements moléculaires des corps pour lesquels le coefficient $\frac{C}{P}$ est décroissant, bien qu'il possédât les données nécessaires. Dans quelques circonstances, il a cru y parvenir en multipliant le poids moléculaire du corps anhydre par la valeur constante, vers laquelle paraît tendre le coefficient d'abaissement $\frac{C}{P}$, à mesure que P augmente. C'est ainsi qu'il a obtenu :

| | |
|---|---|
| Pour le sulfate de soude..... | $T \leqq 31,95$ |
| » l'azotate de soude..... | $T = 26,4$ |
| » l'azotate d'ammoniaque.. | $T = 19,8$ |

toutes valeurs notablement erronées et qui lui donnent à réfléchir. Le dernier résultat l'étonne particulièrement, et il dit à ce propos : « D'après cela, il est permis de supposer que l'azotate d'ammonium n'existe pas du tout en dissolution aqueuse, ou bien que sa constitution chimique n'est pas analogue à celle des azotates de potasse et de soude. » Or, il est clair qu'aucune de ces deux alternatives ne saurait être admise; et cela montre assez que la méthode de calcul employée par ce savant est fautive.

La théorie que j'ai donnée plus haut (p. 308), du cas où $\frac{C}{P}$ est décroissant, permet de lever la difficulté qui a arrêté M. de Coppet. J'ai montré que, dans le cas de $\frac{C}{P}$ décroissant, les valeurs de $\frac{C}{P}$ sont représentées par une courbe qui offre une partie rectiligne représentée par l'équation

$$\frac{C}{P} = -QRC + r, \tag{11}$$

et j'ai fait remarquer que l'ordonnée à l'origine $r$ de cette droite mesure le coefficient d'abaissement que possède la matière dissoute, avant qu'elle ait subi un commencement de condensation. Il suffit donc, *pour obtenir l'abaissement moléculaire vrai, dans le cas actuel, de multiplier le poids moléculaire du corps anhydre par l'ordonnée à l'origine de la partie rectiligne de la courbe des* $\frac{C}{P}$. On trouve ainsi, par exemple :

| | |
|---|---|
| Sulfate de soude..... | $T = 41,3$ |
| Azotate de soude..... | $T = 34,6$ |
| » d'ammoniaque... | $T = 34,4$ |

Ces abaissements moléculaires sont, comme on voit, très différents de ceux que M. de Coppet a donnés pour les mêmes sels et que j'ai rapportés plus haut; mais ils se confondent sensiblement avec ceux qu'on trouve par le calcul, en se fondant sur les lois générales que j'ai fait connaître, de sorte qu'il n'est pas possible de douter de leur exactitude.

En résumé, quel que soit l'état sous lequel un corps existe en dissolution dans l'eau, et quel que soit le mode de variation du coefficient d'abaissement $\frac{C}{P}$ du corps supposé anhydre, on trouve toujours son abaissement molé-

culaire vrai T, par le moyen d'une seule et même règle, qui est la suivante :

*Tracer la courbe des coefficients d'abaissement* $\frac{C}{P}$ *du corps anhydre, depuis* $C = 1°$ *jusqu'à* $C = 4°$ ; *prolonger la partie sensiblement rectiligne de cette courbe jusqu'à sa rencontre avec l'axe des ordonnées; multiplier l'ordonnée du point d'intersection par le poids moléculaire du corps dissous, supposé anhydre. Le produit obtenu est l'abaissement moléculaire cherché.*

Cette règle est tout à fait générale et s'applique à tous les corps, quel que soit le dissolvant employé.

Dans les dissolutions aqueuses, la partie sensiblement rectiligne est, comme on l'a dit, comprise entre $C = 2°$ et $C = 4°$. Parfois, dans cet intervalle, la courbe s'éloigne assez d'une droite pour qu'il y ait incertitude sur la direction à donner à son prolongement ; c'est, par exemple, ce qui arrive pour le sulfate d'ammoniaque (*fig.* 1) ; alors, je lui substitue la droite passant par les points de la courbe qui correspondent à $C = 2°$ et à $C = 4°$. L'expérience montre que cette règle, qui a l'avantage d'écarter toute incertitude, conduit à des abaissements moléculaires corrects et conformes aux prévisions théoriques.

Si $\frac{C'}{P'}$ et $\frac{C''}{P''}$ sont les ordonnées et C′ et C″ les abscisses de deux points pris sur la partie rectiligne de la courbe des $\frac{C}{P}$, l'ordonnée à l'origine (1) de cette partie rectiligne est, comme nous l'avons vu (p. 295) et en vertu de l'équation (4),

$$\frac{C}{P} = \frac{C''\frac{C'}{P'} - C'\frac{C''}{P''}}{C'' - C'}. \qquad (15)$$

(1) C'est la valeur de cette ordonnée que j'appelle, dans le Mémoire suivant, *coefficient d'abaissement* $\frac{C}{P}$ *à l'origine*.

L'abaissement moléculaire vrai T est donc

$$T = \frac{C''\frac{C'}{P'} - C'\frac{C''}{P''}}{C'' - C'} \times M. \qquad (16)$$

Cette formule permet également de calculer l'abaissement moléculaire d'un corps, dans tous les cas, lorsque l'on connaît deux coefficients d'abaissement bruts du corps supposé anhydre, pris dans l'intervalle où ces coefficients varient proportionnellement à C.

Dans le Tableau ci-après, $\frac{C'}{P'}$ et $\frac{C''}{P''}$ sont les coefficients d'abaissement bruts correspondant aux abaissements C′ et C″; T est l'abaissement moléculaire vrai, calculé d'après la formule (16), et M le poids moléculaire de la substance dissoute supposée anhydre. Conformément à la règle ci-dessus, j'ai partout pris $C' = 2°$ et $C'' = 4°$.

| Substance. | C′. | $\frac{C'}{P'}$. | C″. | $\frac{C''}{P''}$. | M. | T. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ° | | ° | | | |
| Alcool..... | 2 | 0,403 | 4 | 0,406 | 46 | 18,4 |
| Acide acétique. | 2 | 0,313 | 4 | 0,302 | 60 | 19,4 |
| » tartrique.. | 2 | 0,135 | 4 | 0,138 | 150 | 19,8 |
| Saccharose.... | 2 | 0,061 | 4 | 0,065 | 342 | 19,5 |
| Abaissement moléculaire moyen du premier groupe. | | | | | | 19,2 |
| NaOH..... | 2 | 0,865 | 4 | 0,878 | 40 | 34,1 |
| HCl..... | 2 | 1,033 | 4 | 1,090 | 36,5 | 35,6 |
| NaCl..... | 2 | 0,587 | 4 | 0,588 | 58,5 | 34,4 |
| KCl..... | 2 | 0,456 | 4 | 0,454 | 74,5 | 34,1 |
| AmCl..... | 2 | 0,649 | 4 | 0,652 | 53,5 | 34,6 |
| KI..... | 2 | 0,211 | 4 | 0,212 | 166 | 34,9 |
| $H,AzO^3$..... | 2 | 0,565 | 4 | 0,583 | 63 | 34,5 |
| $Na,AzO^3$..... | 2 | 0,382 | 4 | 0,356 | 85 | 34,6 |
| $Am,AzO^3$..... | 2 | 0,404 | 4 | 0,382 | 80 | 34,1 |
| $Ag,AzO^3$..... | 2 | 0,167 | 4 | 0,133 | 170 | 34,2 |
| $Na,C^2H^3O^2$.... | 2 | 0,445 | 4 | 0,460 | 82 | 35,2 |
| Abaissement moléculaire moyen du deuxième groupe. | | | | | | 34,6 |

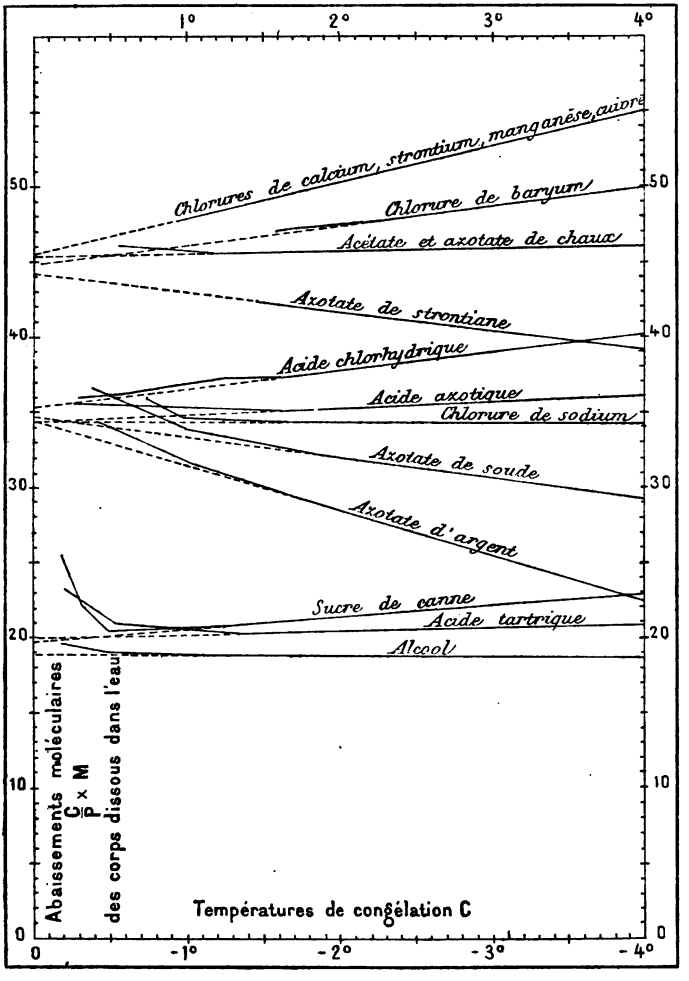
| Substance. | C′. | $\frac{C'}{P'}$. | C″. | $\frac{C''}{P''}$. | M. | T. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ° | | ° | | | |
| $H^2, SO^4$..... | 2 | 0,409 | 4 | 0,430 | 98 | 38,0 |
| $Am^2, SO^4$..... | 2 | 0,293 | 4 | 0,270 | 132 | 41,6 |
| $K^2, CrO^4$..... | 2 | 0,198 | 4 | 0,193 | 194,5 | 39,5 |
| $K^2, CO^3$..... | 2 | 0,306 | 4 | 0,321 | 138 | 40,2 |
| Abaissement moléculaire moyen du troisième groupe. | | | | | | 39,8 |
| $BaCl^2$..... | 2 | 0,228 | 4 | 0,241 | 208 | 44,8 |
| $CaCl^2$..... | 2 | 0,455 | 4 | 0,495 | 111 | 46,0 |
| $StCl^2$..... | 2 | 0,318 | 4 | 0,351 | 158,4 | 45,2 |
| $MnCl^2$..... | 2 | 0,400 | 4 | 0,442 | 126,2 | 45,1 |
| $CuCl^2$..... | 2 | 0,377 | 4 | 0,416 | 134,2 | 45,3 |
| $St, 2AzO^3$..... | 2 | 0,196 | 4 | 0,183 | 211 | 44,2 |
| $Ca, 2AzO^3$..... | 2 | 0,278 | 4 | 0,280 | 164 | 45,3 |
| $Ca, 2C^2H^3O^2$... | 2 | 0,292 | 4 | 0,296 | 158 | 45,5 |
| Abaissement moléculaire moyen du quatrième groupe. | | | | | | 45,2 |

Dans un travail antérieur, j'ai montré que, quel que soit le dissolvant employé, les abaissements moléculaires des différents corps se groupent autour d'un nombre très limité de valeurs. Ce fait est pleinement confirmé par le Tableau qui précède, en ce qui concerne les corps dissous dans l'eau; on peut le mettre en évidence d'une manière plus frappante encore par la méthode graphique.

Prenons pour abscisses les abaissements du point de congélation C et pour ordonnées les abaissements moléculaires bruts $\frac{C}{P} \times M$, calculés en multipliant le poids moléculaire M du corps dissous supposé anhydre par le coefficient d'abaissement $\frac{C}{P}$ du même corps, anhydre également. Nous obtenons ainsi, pour chaque substance, une courbe qui représente la valeur de l'abaissement moléculaire brut, pour les divers abaissements C du point de congélation; et dont la partie rectiligne, suffisamment prolongée, rencontre l'axe des ordonnées en un point dont l'ordonnée

mesure l'abaissement moléculaire vrai T de la substance dissoute.

Fig. 2.




Courbes des abaissements moléculaires bruts $\frac{C}{P} \times M$.

J'ai représenté dans la *fig.* 2 un certain nombre de courbes ainsi obtenues entre $C = 0$ et $C = 4$, choisies, en

raison même de leur écartement, dans le premier, le deuxième et le quatrième groupe du Tableau ci-dessus. J'ai laissé complètement de côté les composés du troisième groupe, pour ne pas trop compliquer la figure. On remarque de suite que les courbes des différentes substances d'un même groupe sont toutes réunies en un même faisceau, et que les prolongements des parties rectilignes des courbes de chaque faisceau viennent tous rencontrer l'axe des ordonnées à peu près au même point. Tous les abaissements moléculaires vrais T des corps d'un même faisceau ont donc sensiblement la même valeur, et cette valeur, représentée par l'ordonnée du point de convergence, est, comme on voit, de 19,5 en moyenne pour le premier groupe, de 34,6 pour le deuxième et de 44,8 pour le dernier; exactement comme le montrent les chiffres du Tableau précédent. Relativement à la composition des différents groupes, on remarque ce qui suit :

Le premier groupe, dont l'abaissement moléculaire moyen est 19,2, renferme les matières organiques.

Le deuxième groupe, dont l'abaissement moléculaire moyen est 34,6, renferme les sels des métaux monoatomiques à acides monobasiques.

Le troisième groupe, dont l'abaissement moléculaire moyen est 39,8, renferme les sels neutres des métaux monoatomiques à acides bibasiques.

Le quatrième groupe, dont l'abaissement moléculaire moyen est 45,2, renferme les sels des métaux biatomiques à acides monobasiques.

J'ai, depuis longtemps, réussi à reconnaître l'existence de ces divers groupes; et, pour cela, il m'a suffi de comparer un grand nombre d'abaissements moléculaires *approchés*, calculés d'après une seule expérience faite sur chaque substance en dissolution convenablement étendue. Ainsi que je l'ai dit (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. II, p. 67, 69, etc.), « j'ai em-

ployé le plus souvent des dissolutions très diluées et renfermant moins de $1^{mol}$ de matière dans $2^{kg}$ d'eau... Sans m'astreindre à prendre toutes les dissolutions au même degré de dilution, j'ai, autant que possible, fait en sorte que leur degré de dilution fût tel que l'abaissement du point de congélation restât compris entre 1° et 2° ». Dans ces conditions, l'abaissement moléculaire calculé par la formule $\frac{C}{P} \times M$ correspond toujours lui-même à une valeur de C comprise entre 1° et 2°, et l'on voit, par la *fig.* 2, qu'en général il ne diffère pas beaucoup de l'abaissement moléculaire véritable T. Cette circonstance explique comment j'ai pu, par ce moyen simple, arriver à découvrir les lois qui régissent le phénomène. J'ai même pu calculer assez exactement les abaissements moléculaires des différents groupes dont j'ai reconnu l'existence. Pour le prouver, je réunis ci-après les abaissements moléculaires *récents* des quatre groupes dont il vient d'être question, et les abaissements moléculaires *anciens* des mêmes groupes, tels que je les ai donnés dans un Mémoire précédent (*Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. IV).

| | Abaissements moléculaires | |
|---|---|---|
| | récents. | anciens. |
| Groupe des matières organiques..... | 19,2 | 18,5 |
| Groupe des sels des métaux monoatomiques à acides monobasiques..... | 34,6 | 33,4 |
| Groupe des sels neutres des métaux monoatomiques à acides bibasiques. | 39,8 | 40,0 |
| Groupe des sels des métaux biatomiques à acides monobasiques..... | 45,2 | 45,0 |

Des graphiques analogues, mais trop étendus pour trouver place ici, conduisent à des remarques semblables pour les composés des autres groupes, dont j'ai également donné l'abaissement moléculaire moyen dans divers dissolvants.

Je m'en suis particulièrement assuré pour les corps dissous dans la benzine et l'acide acétique.

En résumé, mon ancien procédé de recherches, fondé sur la comparaison d'un très grand nombre de déterminations simplement approximatives, a fait découvrir les lois relatives aux abaissements moléculaires et prouvé leur généralité, sinon leur rigueur. Ma méthode nouvelle, fondée sur l'étude attentive de quelques composés choisis parmi les plus solubles et les plus faciles à purifier, confirme ces lois et, en faisant disparaître les anomalies, leur donne un caractère inattendu de précision.

L'inspection de la *fig.* 2 montre que, si le procédé expéditif dont j'ai fait primitivement usage est suffisant quand il s'agit d'établir des lois générales, il peut conduire à des résultats fautifs, lorsque l'on a en vue l'étude particulière d'un composé. On voit, par exemple, qu'une seule expérience, dans laquelle l'abaissement produit serait compris entre C = 1 et C = 2, donnerait, pour l'*azotate d'argent* dissous dans l'eau, un abaissement moléculaire trop faible; et, de fait, en opérant ainsi, j'ai trouvé autrefois (*ibid.*) pour l'abaissement moléculaire de ce sel le nombre 29,6, qui est fort différent de sa valeur vraie 34,2. Bien que les cas de ce genre soient rares, on fera bien, si l'on est obligé de se contenter d'une seule détermination, d'expérimenter avec des liqueurs encore plus diluées que je ne l'ai dit et dont l'abaissement du point de congélation soit compris entre 0°,5 et 1°. On voit en effet, dans la *fig.* 2, que les abaissements moléculaires bruts sont d'autant plus voisins des abaissements moléculaires vrais T que les dissolutions sont plus étendues, pourvu toutefois que l'abaissement du point de congélation ne soit pas inférieur à C = 0°,5. Moyennant ces précautions, *une seule expérience* donne une valeur qui, le plus souvent, ne diffère pas de l'abaissement moléculaire véritable de plus de $\frac{1}{20}$ et qui est suffisamment approchée pour tous les besoins. Malgré cela,

on ne devra se contenter de cette indication que si le corps est rare ou peu soluble.

Si le corps est très soluble et si l'on en possède une quantité suffisante, il sera prudent de recourir à la méthode rigoureuse décrite plus haut (p. 310) : on trace, comme je l'ai dit, la courbe des coefficients d'abaissement bruts $\frac{C}{P}$, autant que possible entre $C = 0°,5$ et $C = 4°$; on multiplie l'ordonnée à l'origine de la partie rectiligne par le poids moléculaire de la substance dissoute, supposée anhydre, et l'on obtient ainsi l'abaissement moléculaire vrai de cette substance avec toute l'exactitude possible.

## MÉTHODE UNIVERSELLE POUR LA DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES;

PAR M. F.-M. RAOULT,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Grenoble.

### § I. — GÉNÉRALITÉS.

1. *Principe de la méthode.* — J'ai déjà donné, il y a quelques années (1), un moyen de calculer le poids moléculaire des composés organiques solubles dans l'eau, d'après l'abaissement du point de congélation qu'ils y déterminent. De nouvelles études sur le même sujet (2) m'ont permis de généraliser cette méthode, et je suis maintenant en mesure de déterminer le poids moléculaire d'un composé quelconque, aussi bien de nature minérale que de nature organique, pourvu seulement qu'il puisse être

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVIII.
(2) *Ibid.*, 6e série, t. II et IV.

dissous dans un liquide capable de se solidifier à une température exactement mesurable.

Si l'on divise l'abaissement du point de congélation C par le poids P de matière *anhydre* (Mémoire précédent, p. 292), dissoute dans $100^{gr}$ de dissolvant, on obtient un quotient $\frac{C}{P}$ que j'ai appelé *coefficient d'abaissement brut* de la substance dissoute (p. 291). Quand le corps existe en dissolution à l'état anhydre, et que la loi de Blagden lui est applicable, ce quotient représente l'abaissement du point de congélation produit par $1^{gr}$ de matière dans $100^{gr}$ de dissolvant, et, si on le multiplie par le poids moléculaire M de la substance dissoute, supposée anhydre, on obtient l'abaissement que produirait une molécule de cette substance, si elle était elle-même dissoute dans $100^{gr}$ de dissolvant; c'est-à-dire qu'on obtient son *abaissement moléculaire vrai* T. On a donc alors

$$(\alpha) \qquad T = \frac{C}{P} \times M.$$

Lorsque le corps n'existe pas en dissolution à l'état anhydre et qu'il n'obéit pas à la loi de Blagden, du moins en apparence, son *abaissement moléculaire vrai* est l'abaissement que produirait, dans $100^{gr}$ de dissolvant, une molécule de ce corps, considéré dans l'état d'hydratation constant qu'il affecte au sein des dissolutions moyennement concentrées, et alors qu'il n'est ni décomposé ni condensé. J'ai montré, dans le Mémoire qui précède (p. 305), que, pour obtenir correctement l'abaissement moléculaire vrai T, ainsi défini, il suffit de multiplier la valeur de $\frac{C}{P}$ *à l'origine* (p. 305) par le poids moléculaire M de la substance anhydre; et j'ai prouvé, à la fin du même Mémoire (p. 316), que, si l'on opère avec des dissolutions assez étendues pour que l'abaissement du point de congé-

lation C soit voisin de 1°, on peut obtenir, par une seule expérience et en appliquant simplement la formule ($\alpha$) ci-dessus, une valeur suffisamment approchée de l'abaissement moléculaire vrai pour pouvoir lui être substituée sans inconvénient dans la plupart des applications.

L'abaissement moléculaire vrai T, tel qu'on l'obtient par la formule ($\alpha$), en y introduisant la valeur de $\frac{C}{P}$ *à l'origine,* est une quantité variable d'un dissolvant à l'autre, mais qui, dans un même dissolvant, reste la même pour des groupes de composés nombreux et bien définis. Cette quantité T peut donc être considérée comme connue, au moins approximativement. D'autre part, le coefficient d'abaissement *à l'origine* $\frac{C}{P}$ est, dans chaque cas particulier, donné par l'une ou l'autre des deux méthodes que je viens de rappeler. Il résulte de là que la valeur *approchée* du poids moléculaire M peut être calculée au moyen de la formule

$$(\beta) \qquad M = T \times \frac{P}{C}.$$

Quant à la valeur *véritable* du poids moléculaire, on l'obtient comme il suit : *parmi les poids moléculaires possibles du composé considéré, on cherche quel est celui qui est le plus voisin de la valeur approchée donnée pour* M *par la formule* ($\beta$), *et c'est celui-là qui est son poids moléculaire exact.*

2. *Dissolvants à employer.* — Tous les liquides capables de se solidifier à une température exactement mesurable peuvent, comme je l'ai dit, être employés comme dissolvants pour la détermination des poids moléculaires par cette méthode ; il suffit pour cela d'y connaître la valeur de T pour divers corps analogues à celui qu'on examine, et c'est à quoi l'on arrive aisément par un petit nombre d'expériences. Mais il est évident que les liquides qu'il

faut employer de préférence sont ceux qui sont d'un prix peu élevé et faciles à obtenir à l'état de pureté. L'*eau*, l'*acide acétique* et la *benzine*, qui satisfont à ces conditions et pour lesquels les différentes valeurs de T sont connues d'après mes expériences, doivent être particulièrement recommandés. L'acide acétique et la benzine du commerce sont rarement assez purs pour cet usage, et il est généralement nécessaire de les purifier par plusieurs congélations partielles. On reconnaît d'ailleurs facilement leur pureté au caractère suivant : s'ils sont parfaitement purs, leur température reste constante depuis le commencement de leur congélation jusqu'à la fin ; dans le cas contraire, la température baisse à mesure que la congélation fait des progrès. Remarquons, en passant, que la méthode de congélation, si parfaite pour purifier les corps, est en même temps la meilleure pour constater leur pureté.

Des expériences variées, faites sur plus de 250 composés chimiques de toute espèce (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. II et IV), m'ont donné pour T les valeurs suivantes, qu'il est bon de rappeler d'abord.

3. *Valeurs de* T *dans l'eau.* — Dans l'*eau* employée comme dissolvant, les abaissements moléculaires T sont toujours voisins des nombres suivants :

$T = 19$ pour toutes les matières organiques (à l'exception des ammoniums et de l'acide oxalique) ;

$T = 35$ pour tous les sels des métaux monoatomiques à acides monobasiques ($HCl$, $NaOH$, $NaCl$, $NaC^2H^3O^2$, $NaAzO^3$, ...) ;

$T = 40$ pour tous les sels neutres des métaux monoatomiques à acides bibasiques ($H^2SO^4$, $Am^2SO^4$, $K^2CO^3$, $K^2CrO^4$, ...) ;

$T = 45$ pour les sels des métaux biatomiques à acides monobasiques forts [$CaCl^2$, $Cd_2(AzO^3)$, ...] ;

$T = 17$ pour les sels des métaux biatomiques à acides bibasiques forts ($MgSO^4$, $MgCrO^4$, ...) :

$T = 130$ pour les chlorures et les azotates des métaux hexatomiques [$Al^2Cl^6$, $Al^2 6(AzO^3)$, ...].

Il est évident que ces règles ne peuvent s'appliquer aux sels qui, comme les alcoolates, les phénates, etc., se décomposent dans l'eau.

Rappelons, pour abréger, qu'en ce qui concerne les acides forts, les bases fortes et les sels fournis par un acide fort ou une base forte, les différentes valeurs de T peuvent être calculées en faisant la somme des abaissements moléculaires partiels du radical électropositif et du radical électronégatif.

D'après mes dernières déterminations, dont plusieurs sont rapportées dans le précédent Mémoire, les abaissements partiels de ces radicaux sont les suivants :

| | | |
|---|---|---|
| Radicaux électro-négatifs | monoatomiques (Cl, OH, $AzO^3$, ...). | 19 |
| » | » biatomiques ($SO^4$, $CrO^4$, ...) ..... | 9 |
| » électro-positifs | monoatomiques (H, K, $AzH^4$, ...). | 16 |
| » | » bi ou polyatomiques (Ba, Mg, Al, ...). | 8 |

De telle sorte qu'on a, par exemple :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pour NaCl.... | $T = 16 + 19$ | ou | 35 |
| » $K^2CrO^4$. | $T = 16 \times 2 + 9$ | ou | 41 |
| » $CaCl^2$ ... | $T = 8 + 19 \times 2$ | ou | 46 |
| » $Al^2Cl^6$... | $T = 8 \times 2 + 19 \times 6$ | ou | 130 |

J'avais trouvé antérieurement, pour les abaissements partiels des radicaux salins, les nombres 20, 11, 15 et 8. Ceux que je donne aujourd'hui, et qui en diffèrent légèrement, sont plus exacts; ils s'accordent presque complètement avec les résultats des expériences les plus correctes, du moins en ce qui concerne les sels dont l'acide et la base ne sont pas tous les deux faibles à la fois. Parmi les sels dont un radical est fort et l'autre faible, je n'en ai trouvé que deux dont l'abaissement moléculaire fût anormal, c'est-à-dire plus faible que ne l'indique la loi précédente :

ce sont le chlorure de cadmium et le chlorure mercurique. Parmi les sels dont l'acide et la base sont tous les deux forts, je n'ai encore trouvé aucune anomalie, bien que j'en aie essayé plus de cinquante.

4. *Valeurs de* T *dans la benzine.* — Dans la *benzine* employée comme dissolvant, les valeurs des abaissements moléculaires T sont beaucoup moins nombreuses, elles se réduisent à deux, savoir : $T = 49$ et $T = 25$. L'abaissement moléculaire voisin de 49 appartient à tous les composés organiques qui ne sont ni des alcools, ni des phénols, ni des acides (l'acide picrique excepté). Il appartient également aux chlorures minéraux, tels que les chlorures de soufre, d'arsenic, d'étain, etc. L'abaissement moléculaire voisin de 25 est produit par les alcools les moins élevés dans la série et par les acides.

5. *Valeurs de* T *dans l'acide acétique.* — Dans l'*acide acétique* employé comme dissolvant, les abaissements moléculaires de tous les composés organiques, sans exception, sont compris entre 36 et 40 et sont le plus souvent voisins de $T = 39$. Les chlorures minéraux anhydres, dissous dans l'acide acétique ($SCl^2$, $AsCl^3$, $SnCl^4$, ...), y produisent le même abaissement moléculaire $T = 39$. La loi des abaissements moléculaires, dans ce dissolvant, est donc tout aussi simple que celle des volumes moléculaires à l'état de vapeur; elle ne présente pas les mêmes anomalies et, jusqu'ici, elle n'en a présenté aucune; elle est susceptible de recevoir beaucoup plus d'applications, puisque non seulement l'acide acétique peut dissoudre tous les composés qui sont assez volatils pour qu'on ait pu prendre leurs densités de vapeur, mais qu'il peut encore dissoudre une foule de composés non volatils.

L'application de ces données à la détermination des poids moléculaires est évidemment très simple. Je crois cependant qu'il est utile de donner à ce sujet quelques explications complémentaires, et, pour cela, je considérerai

deux cas : celui où le composé considéré est de nature organique et celui ou ce composé est de nature minérale.

## § II. — Poids moléculaires des corps de nature organique.

1. *Détermination du coefficient d'abaissement.* — Le cas où le corps étudié est de nature organique est le plus simple. On cherche d'abord si ce composé est soluble dans l'eau, dans l'acide acétique, ou dans la benzine. En général, l'eau dissout bien les composés hydroxylés, c'est-à-dire ceux qui renferment un ou plusieurs atomes d'hydrogène alcoolique ou salin ; elle dissout mal les hydrocarbures simples ou substitués et les éthers. Au contraire, la benzine dissout mal les composés hydroxylés et bien les hydrocarbures et les éthers. Le pouvoir dissolvant de l'acide acétique participe à la fois de celui de l'eau et de celui de la benzine, tout en se rapprochant davantage de ce dernier ; il est, dans tous les cas, extrêmement étendu.

Le dissolvant étant trouvé et choisi, on détermine son point de congélation. D'autre part, on pèse $100^{gr}$ du même liquide dans un flacon ; on y introduit un poids P, exactement déterminé et généralement égal à $2^{gr}$ ou $3^{gr}$ de la substance étudiée, on bouche et on agite jusqu'à dissolution complète. Si la substance est liquide, elle est pesée dans une ampoule qu'on brise ensuite dans le flacon par l'agitation. On détermine le point de congélation de la dissolution et, en faisant la différence entre ce point et celui du dissolvant pur, on obtient l'*abaissement du point de congélation* C du corps dissous. Si on le peut, on fait plusieurs autres expériences avec des dissolutions plus concentrées ; on trace la courbe des $\frac{C}{P}$ et on en déduit la valeur correcte de $\frac{C}{P}$ à l'origine (p. 305). Mais, comme je l'ai dit, on peut ordinairement se contenter d'une seule

détermination, pourvu que la valeur de C soit voisine de 1°. La valeur de $\frac{C}{P}$ étant déterminée, il est très facile de calculer la valeur approchée du poids moléculaire M de la substance dissoute.

2. *Calcul du poids moléculaire.* — Si l'*eau* est le dissolvant employé, le poids moléculaire M est, d'après ce qui précède, donné par la formule

$$(\gamma) \qquad M = 19 \times \frac{P}{C}.$$

Si l'*acide acétique* est le dissolvant employé, le poids moléculaire M est

$$(\delta) \qquad M = 39 \times \frac{P}{C}.$$

Si la *benzine* est le dissolvant employé, et si le corps n'est ni un alcool, ni un phénol, ni un acide (ce dont il est facile de s'assurer), on a

$$(\varepsilon) \qquad M = 49 \times \frac{P}{C}.$$

Lorsque le composé étudié est un alcool, un phénol ou un acide, l'essai dans la benzine cesse de donner des résultats certains.

Il arrive souvent que le même corps peut se dissoudre dans plus d'un de ces dissolvants. On doit toujours profiter de cette circonstance pour déterminer son poids moléculaire dans deux de ces liquides et se ménager ainsi un moyen de contrôle. Il est clair qu'en cas de désaccord c'est le plus faible des poids moléculaires trouvés qui doit être adopté.

3. *Exemples divers.* — On sait que la formule moléculaire exacte d'un composé est un multiple entier de la formule la plus simple qu'on puisse lui donner d'après sa

composition chimique, et toute la question est de connaître la valeur de ce multiple. On y parvient très aisément, comme je l'ai dit, par la *méthode cryoscopique,* et il n'est même pas besoin pour cela de recourir aux moyens d'observation les plus délicats. Pour le montrer, je rapporterai les résultats que j'ai obtenus, il y a plusieurs années déjà, en opérant sur l'ÉTHER ; je choisis ce corps parce qu'il est soluble dans les trois dissolvants ci-dessus.

*Expérience faite dans l'eau.* — Un poids $P = 4^{gr},47$ d'*éther* est dissous dans $100^{gr}$ d'eau. L'abaissement du point de congélation (déterminé avec un thermomètre divisé en cinquièmes de degré seulement) est $C = 1°,05$. Le coefficient d'abaissement approché est donc $\frac{C}{P} = \frac{1,05}{4,47}$ ou 0,23. Or, d'après la formule (7) applicable aux matières organiques dissoutes dans l'eau, on doit avoir

$$M = \frac{19}{0,23},$$

d'où

$$M = 82.$$

*Expérience faite dans la benzine.* — Un poids $P = 2^{gr},721$ d'*éther* est introduit dans $100^{gr}$ de *benzine.* L'abaissement du point de congélation qui en résulte pour la benzine (mesuré avec un thermomètre divisé en vingtièmes de degré) est $C = 1°,826$. Le coefficient d'abaissement approché est, d'après cela, $\frac{C}{P} = \frac{1,826}{2,721}$ ou 0,671. On a donc, d'après la formule (ε) applicable au cas actuel,

$$M = \frac{49}{0,671},$$

d'où

$$M = 73.$$

*Expérience faite dans l'acide acétique.* — Un poids $P = 1^{gr},510$ d'*éther,* dissous dans $100^{gr}$ d'*acide acétique,*

détermine un abaissement du point de congélation $C = 0°,800$ (même thermomètre que dans la benzine). Le coefficient d'abaissement approché est donc $\frac{C}{P} = \frac{0,800}{1,510}$ ou 0,529; ce qui donne, en vertu de la formule (δ) relative à l'acide acétique,

$$M = \frac{39}{0,529},$$

d'où

$$M = 74.$$

Ces trois déterminations approximatives, faites dans des dissolvants différents, montrent que le poids moléculaire de l'*éther* doit être voisin des nombres 82, 73 et 74.

D'autre part, les considérations chimiques montrent que le poids moléculaire exact de l'*éther* correspond à la formule équivalente $C^4H^5O$, ou à un multiple entier de cette formule; il est donc nécessairement représenté par l'un des nombres 37, 74, 111, etc. Or, parmi ces derniers, 74 est évidemment le plus rapproché de 82 trouvé dans l'*eau*, de 73 trouvé dans la *benzine*, et de 74 trouvé dans l'*acide acétique*. C'est donc certainement 74 qui est le véritable poids moléculaire de l'éther, et c'est, par conséquent, $C^8H^{10}O^2$ qui est la véritable formule de ce composé en équivalents.

4. *Accord des résultats avec les formules modernes.* — Sur environ 150 composés organiques de toute espèce, sur lesquels j'ai expérimenté comme il vient d'être dit, il n'en est point dont le poids moléculaire, ainsi trouvé, ait été quelque peu incertain. Aucun d'eux n'a présenté d'anomalies, même parmi ceux qui, comme l'hydrate de chloral, possèdent une densité de vapeur anomale. Les seules substances organiques pour lesquelles j'aie trouvé un poids moléculaire différent de celui qui est généralement adopté sont la morphine et l'iodoforme. D'après l'abaissement qu'elle produit dans l'acide acétique, la *morphine* doit

avoir pour formule atomique $2(C^{17}H^{19}AzO^3)$, au lieu de $C^{17}H^{19}AzO^3$ qui est généralement admise; c'est d'ailleurs une observation que M. Wright a déjà faite (*Chem. Soc. Journ.*, 2e série, t. XII). Quant à l'*iodoforme*, d'après l'abaissement qu'il produit dans la benzine, sa formule doit être également doublée et écrite $2(CHI^3)$, au lieu de $CHI^3$ que tout le monde écrit aujourd'hui, par analogie avec celle du chloroforme $CHCl^3$.

L'accord presque complet qu'on remarque entre les poids moléculaires, que j'ai déterminés jusqu'ici par la méthode cryoscopique, et ceux qui sont adoptés par les chimistes modernes, est d'ailleurs tout naturel; il résulte de ce que, préoccupé avant tout de fonder ma méthode sur des bases solides, je n'ai guère expérimenté jusqu'à présent que sur des composés dont le poids moléculaire est bien établi. Il en sera, sans doute, plus d'une fois autrement, lorsque viendra l'étude des corps non volatils, encore incomplètement étudiés ou réfractaires aux substitutions simples.

5. *Généralité de la méthode.* — Remarquons, en terminant ce sujet, qu'il est fort peu de matières organiques dont le poids moléculaire ne puisse être fixé par cette méthode, puisque presque tous les corps de cette catégorie sont solubles dans l'un des trois dissolvants précédents. Même dans le cas où ils y sont insolubles à l'état de liberté, il y a souvent moyen de résoudre la question en les engageant dans une combinaison soluble. Par exemple, les acides et les bases organiques insolubles dans l'eau, l'acide acétique ou la benzine, peuvent devenir solubles dans l'eau quand on les fait passer à l'état de sels; dès lors, leur poids moléculaire se détermine avec facilité, comme on le verra bientôt.

## § 3. — Poids moléculaires des corps de nature minérale.

1. Pour les composés de nature minérale, le nombre des dissolvants qu'on peut employer est beaucoup plus restreint que pour les matières organiques. Les acides, les bases et les sels proprement dits ne peuvent guère être dissous que dans l'eau; les chlorures minéraux volatils peuvent se dissoudre dans l'acide acétique et dans la benzine.

2. *Chlorures minéraux anhydres.* — Les poids moléculaires des *chlorures minéraux anhydres* ($AsCl^3$, $SnCl^4$, etc.) peuvent être déterminés facilement d'après l'observation du point de congélation de leurs solutions dans la benzine ou dans l'acide acétique.

Dans la *benzine,* employée comme dissolvant, on a

$$(\varepsilon) \qquad M = 49 \times \frac{P}{C}.$$

Dans l'*acide acétique,* employé comme dissolvant, on a

$$(\delta) \qquad M = 39 \times \frac{P}{C},$$

comme pour les matières organiques.

Il importe que l'acide acétique employé soit absolument exempt d'eau mélangée, celle-ci pouvant décomposer le chlorure dissous.

Comme les chlorures solubles dans ces dissolvants sont tous volatils et que leurs densités de vapeur peuvent être facilement déterminées, il ne semble pas, tout d'abord, qu'il y ait grande utilité à déterminer leurs poids moléculaires par la méthode cryoscopique. Il y en a cependant, au moins pour les chlorures, dont on peut craindre la dissociation par la vaporisation. C'est le cas, par exemple,

pour le *perchlorure de phosphore*. Le *perchlorure de phosphore*, dissous dans la *benzine*, possède un coefficient d'abaissement $\frac{C}{P} = 0,241$, pour un abaissement du point de congélation $C = 0°,926$; on a donc pour son poids moléculaire

$$M = \frac{49}{0,241},$$

d'où

$$M = 203.$$

Ce nombre 203 est aussi rapproché qu'on peut le désirer de 208,5, qui correspond à la formule $PhCl^5$. Cette formule est donc la bonne.

3. *Acides, bases et sels.* — Les sels dissous dans l'eau ont une constitution toute spéciale et leurs abaissements moléculaires sont régis par des lois d'une complication exceptionnelle (p. 320). On peut, néanmoins, déterminer le poids moléculaire des acides, des bases et des sels, d'après l'abaissement du point de congélation qu'ils produisent dans l'eau; il suffit de mettre à profit les données que j'ai fournies plus haut, relativement aux valeurs de T dans les différents groupes. Voici, à cet égard, quelques règles simples et pratiques qui pourront guider les expérimentateurs.

Le poids moléculaire d'un acide, d'une base ou d'un sel neutre est déterminé quand on connaît la basicité de l'acide ou l'atomicité du métal. Voyons comment on peut déterminer l'une et l'autre.

4. *Détermination de la basicité d'un acide.* — J'ai dit plus haut que, dans la formule ($\alpha$), on a, l'*eau* étant le dissolvant employé :

$T = 35$ pour les sels alcalins (c'est-à-dire de K, Na, Am, etc.) à acides monobasiques;

$T = 40$ pour les sels alcalins neutres à acides bibasiques.

J'ajoute que l'on a :

T = 45 pour les sels alcalins neutres à acides tribasiques ou tétrabasiques.

Cela résulte d'expériences concordantes (ce *Recueil*, 6e série, t. IV) faites sur les sels alcalins de trente-six acides différents, savoir :

Acides monobasiques : azotique, chlorique, perchlorique, iodique, permanganique, hypochloreux, formique, acétique, fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique, sulfocyanhydrique, sulfhydrique, hypophosphoreux.

Acides bibasiques : hyposulfureux, sulfureux, hyposulfurique, sulfurique, sélénique, chromique, tungstique, carbonique, phosphoreux, oxalique, tartrique, malique, nitroprussique, platinocyanhydrique.

Acides tribasiques : phosphorique, citrique, ferricyanhydrique, cobalticyanhydrique.

Acides tétrabasiques : pyrophosphorique, ferrocyanhydrique.

*Si donc on désigne par* E *le poids d'un sel alcalin neutre qui renferme* 1éq *de métal* (ce qu'on prenait autrefois pour l'équivalent du sel), on a $E = M$ pour les premiers, $E = \frac{M}{2}$ pour les seconds, et enfin $E = \frac{M}{3}$ ou $\frac{M}{4}$ pour les derniers. Il en résulte, pour les sels alcalins neutres dissous dans l'eau :

| | |
|---|---|
| Si l'acide du sel est monobasique..... | $\frac{C}{P} \times E = 35{,}0$ |
| Si l'acide du sel est bibasique (1)..... | $\frac{C}{P} \times E = 20{,}0$ |
| Si l'acide du sel est tribasique ou tétrabasique. | $\frac{C}{P} \times E = 15{,}0$ |

(1) Par exception, on a $\frac{C}{P} \times E = 22$ pour les nitroprussiates et les platinocyanures alcalins.

Il est facile, d'après cela, de déterminer la basicité d'un acide. On fait passer l'acide considéré à l'état de sel alcalin neutre, en le saturant avec de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque; on dissout ce sel dans l'eau; on détermine son coefficient d'abaissement $\frac{C}{P}$ *à l'origine* (p. 305); enfin, on calcule la valeur du produit $\frac{C}{P} \times E$. Suivant que ce produit se rapproche de 35, de 20 ou de 15, on conclut que l'acide du sel est monobasique, bibasique ou tribasique.

Citons quelques exemples choisis parmi ceux dont s'occupe la Chimie élémentaire et qui prêtent à la controverse.

PREMIER EXEMPLE : *Détermination de la basicité et de la formule de l'acide fluorhydrique.* — La question est intéressante, puisque les chimistes les plus distingués hésitent à se prononcer à son sujet.

On transforme l'*acide fluorhydrique en* FLUORURE DE POTASSIUM; on trace la courbe des coefficients d'abaissement $\frac{C}{P}$ de ce sel dissous dans l'eau et on en déduit, pour la valeur de $\frac{C}{P}$ à l'origine, le nombre 0,605. Or le poids E de fluorure de potassium qui renferme $39^{gr}$ ou $1^{éq}$ de potassium est 58.

On a donc ici

$$\frac{C}{P} \times E = 0{,}605 \times 58 \qquad \text{ou} \qquad \frac{C}{P} \times E = 35{,}1.$$

Ce nombre est évidemment plus voisin de 35 que de 20 ou de toute autre valeur inférieure; par conséquent l'*acide fluorhydrique est monobasique* et sa formule est HFl.

DEUXIÈME EXEMPLE : *Détermination de la basicité et de la formule de l'acide carbonique.* — La basicité de cet acide ne peut faire question que pour les chimistes qui font usage des équivalents; car pour ceux qui emploient

la notation atomique, l'*acide carbonique* est nécessairement bibasique. Parmi les raisons expérimentales qui le font aujourd'hui considérer comme bibasique figure sa propriété de donner des sels alcalins acides ; mais cette propriété n'appartient pas exclusivement aux acides bibasiques, puisque l'acide fluorhydrique, qni est certainement monobasique comme nous venons de le voir, produit des fluorhydrates de fluorures très stables. Les raisons empruntées à la Chimie organique sont, par contre, péremptoires ; mais il n'est pas possible de les exposer dans un Cours de Chimie minérale. Il n'est donc pas inutile de fournir, en faveur de la bibasicité de l'*acide carbonique*, une preuve décisive et immédiate.

Le coefficient d'abaissement *à l'origine du* CARBONATE NEUTRE DE POTASSE dissous dans l'eau est, d'après mes expériences, $\frac{C}{P} = 0,292$. D'autre part, le poids de carbonate de potasse qui renferme $1^{éq}$ ou $39^{gr}$ de potassium est $E = 69$ ; on a donc

$$\frac{C}{P} \times E = 0,292 \times 69 \qquad \text{ou} \qquad \frac{C}{P} \times E = 20,1.$$

Ce dernier nombre est beaucoup plus rapproché de 20 que de 35 ou de 15 ; l'*acide carbonique est donc bibasique*. La formule du carbonate neutre de potasse est donc $(KO)^2C^2O^4$, en équivalents ; par suite, celle de l'acide carbonique est $C^2O^4$ et son poids moléculaire est 44.

5. *Cas des acides organiques.* — La méthode s'applique à la détermination de la basicité et de la formule des acides organiques, bien que leurs sels alcalins neutres se décomposent légèrement dans l'eau. Le poids moléculaire des acides organiques peut, d'ailleurs, comme nous l'avons vu, être obtenu directement en les dissolvant dans l'eau ou dans l'acide acétique. Ces diverses méthodes peuvent se contrôler mutuellement.

Voyons maintenant comment on peut déterminer l'atomicité d'un métal dans un sel.

6. *Détermination de l'atomicité d'un métal.* — Nous avons dit que les abaissements moléculaires de tous les *azotates* métalliques et de presque tous les *chlorures* métalliques dissous dans l'eau sont égaux à 35 ou à 45, suivant que le métal est monoatomique ou biatomique. C'est l'expression même des résultats fournis par les *azotates* des seize métaux suivants (ce *Recueil*, 6e série, t. IV) :

Métaux monoatomiques : potassium, sodium, ammonium, lithium, cœsium, argent.

Métaux biatomiques : baryum, strontium, calcium, magnésium, manganèse, zinc, cadmium, cuivre, plomb, mercure.

Je n'ai pu réussir à trouver d'exception à cette règle, et il y a lieu de la considérer comme générale.

Si donc on désigne par E le poids de l'*azotate* métallique renfermant $14^{gr}$ ou $1^{éq}$ d'azote, on aura :

Si le métal du sel est monoatomique..... $\frac{C}{P} \times E = 35{,}0$

Si le métal est biatomique..... $\frac{C}{P} \times E = 22{,}5$

Ajoutons que l'on a constamment :

Quand le métal est polyatomique..... $\frac{C}{P} \times E < 22{,}5$

Cela dit, voici comment on procède pour déterminer l'atomicité d'un métal : on détermine le coefficient d'abaissement $\frac{C}{P}$ à l'origine de l'*azotate* de ce métal dissous dans l'*eau;* on calcule la valeur du produit $\frac{C}{P} \times E$, et, suivant que ce produit est voisin de 35 ou de 22,5, on peut dire avec certitude que le métal du sel est monoatomique ou qu'il ne l'est pas.

Relativement à la question de savoir si le métal du sel

est biatomique, triatomique, ... ou hexatomique, la méthode ne peut guère, quant à présent, donner autre chose que des présomptions.

L'emploi des *azotates* dans cette recherche est avantageux, parce qu'ils sont tous solubles dans l'eau et qu'aucun d'eux ne présente un abaissement moléculaire anormal. Mais on peut parfaitement employer les *chlorures*, sans qu'il soit nécessaire de rien changer aux chiffres précédents. L'abaissement moléculaire anormal, que les chlorures des métaux biatomiques peu oxydables ($CdCl^2$, $HgCl^2$) présentent parfois dans les dissolutions aqueuses, n'empêche nullement l'application de la règle précédente et n'entraîne aucune erreur. Comme il n'est guère de métal dont le chlorure ou l'azotate ne soit soluble dans l'eau, on voit que ce procédé est d'une application très générale.

Premier exemple : *Détermination de l'atomicité du lithium.* — Le coefficient d'abaissement à l'origine du chlorure de lithium dissous dans l'eau est $\frac{C}{P} = 0{,}840$. Le poids de ce sel qui renferme $1^{éq}$ ou $35^{gr},5$ de chlore est $E = 42{,}5$ ; on a donc

$$\frac{C}{P} \times E = 0{,}840 \times 42{,}5 = 35{,}7.$$

Ce nombre 35,7 est beaucoup plus rapproché de 35 que de 22,5, et il en résulte que le *lithium est monoatomique*. Le poids moléculaire de son chlorure correspond à la formule $LiCl = 42{,}5$ et, par conséquent, celui du lithium est égal à 7.

Deuxième exemple : *Détermination de l'atomicité du cadmium.* — On sait que le poids atomique du cadmium et celui du mercure, déterminés d'après leurs densités gazeuses, sont précisément égaux à leurs équivalents; tandis qu'ils ont une valeur double lorsqu'on les déduit des chaleurs spécifiques des mêmes corps pris dans l'état

solide. Dans le premier cas, ces métaux sont désignés comme monoatomiques et dans le second comme biatomiques. De quel côté est la vérité ? La cryoscopie permet facilement de décider la question.

L'expérience montre que l'AZOTATE DE CADMIUM, dissous dans l'eau, possède un coefficient d'abaissement à l'origine $\frac{C}{P} = 0,192$. On sait, d'autre part, que le poids de l'azotate de cadmium qui renferme $14^{gr}$ ou $1^{éq}$ d'azote est 118. On a donc ici

$$\frac{C}{P} \times E = 0,192 \times 118 = 22,7.$$

Ce nombre 22,7 est évidemment plus près de 22,5 que de 35 ; par conséquent, le *cadmium est biatomique*. C'est donc avec raison qu'on représente l'azotate de cadmium par la formule atomique $Cd(AzO^3)^2$, dans laquelle $Cd = 112$. En opérant avec le sulfate de cadmium, on arrive à la même conclusion, relativement à l'atomicité de ce métal ; on le verra plus loin.

Avec le *chlorure de cadmium*, on trouve $\frac{C}{P} \times E = 16,7$, ce qui est un nombre anormal. Ce nombre 16,7 n'en est pas moins, et à plus forte raison, plus éloigné de 35 que de 22,5, ce qui prouve encore que le cadmium n'est pas monoatomique.

TROISIÈME EXEMPLE : *Détermination de l'atomicité du mercure.* — L'azotate de mercure se décomposant partiellement dans l'eau, il est nécessaire de prendre des dispositions spéciales pour empêcher cette décomposition. On dissout donc l'AZOTATE MERCURIQUE ou simplement l'oxyde rouge de mercure dans une dissolution d'acide azotique employé en excès. On a ainsi un mélange d'azotate mercurique et d'acide azotique, dont les proportions sont données par le calcul. Connaissant l'abaissement du point de congélation du mélange et l'abaissement partiel de l'acide

azotique libre, on peut calculer l'abaissement partiel de l'azotate mercurique, en se fondant sur la loi des mélanges. Donnons quelques détails, pour préciser.

Je prends $109^{gr},203$ d'une dissolution d'acide azotique monohydraté. J'y introduis $4^{gr},733$ d'oxyde mercurique, qui passent rapidement à l'état d'*azotate mercurique,* et j'ai dès lors un mélange nouveau qui, d'après le calcul, a la composition suivante :

| | gr |
|---|---|
| Acide azotique monohydraté..... | 6,440 |
| Azotate mercurique anhydre..... | 7,101 |
| Eau..... | 100,000 |

L'expérience donne, pour l'abaissement du point de congélation de ce mélange, le nombre $4°,587$. D'après la courbe des coefficients d'abaissement bruts $\frac{C}{P}$ de l'acide azotique (courbe qui a été construite d'avance), cet acide, à cette température $4°,587$, possède un coefficient d'abaissement brut $\frac{C}{P} = 0,581$. L'abaissement partiel produit par $6^{gr},440$ d'acide azotique dans $100^{gr}$ d'eau est donc

$$0,581 \times 6,440$$

ou $3°,742$. Déduisant $3°,742$ de l'abaissement du mélange, qui est $4°,587$, il reste $0°,845$ pour l'abaissement partiel dû à $7^{gr},101$ d'*azotate mercurique* dans $100^{gr}$ d'eau. Le coefficient d'abaissement brut $\frac{C}{P}$ de l'*azotate mercurique*, à $4°,587$, est donc $\frac{C}{P} = \frac{0,845}{7,101}$ ou $\frac{C}{P} = 0,119$.

En faisant varier convenablement les proportions relatives d'eau, d'acide azotique et d'azotate mercurique, on obtient des mélanges dont l'abaissement du point de congélation est plus faible que le précédent, et on en déduit, de la même manière, le coefficient d'abaissement brut de l'azotate mercurique à différentes températures, comprises

entre 4°,5 et 2°,5. En appliquant à ces résultats la construction connue, on trouve, pour le coefficient d'abaissement à l'origine de l'azotate mercurique, $\frac{C}{P} = 0,141$.

Le poids E de l'*azotate mercurique,* qui renferme $1^{éq}$ d'azote, est 162. Par conséquent, on a pour ce sel

$$\frac{C}{P} \times E = 0,141 \times 162 = 22,8.$$

Ce nombre 22,8 étant beaucoup plus rapproché de 22,5 que de 35 et se confondant presque avec 22,5, on peut affirmer que le *mercure est biatomique.* Par conséquent, la formule atomique de l'*azotate mercurique* est

$$Hg(AzO^3)^2,$$

dans laquelle Hg = 200. La méthode indirecte, dont je viens de donner un exemple, est susceptible d'être appliquée à presque tous les sels qui ont une tendance plus ou moins marquée à se décomposer dans l'eau pure.

Pour le *chlorure mercurique,* on a $\frac{C}{P} \times E = 14,1$. Ce nombre est anormal. Il n'en est pas moins plus éloigné de 35 que de 22,5, ce qui montre encore que le mercure n'est point monoatomique. Tous ces résultats sont concordants.

On voit donc, en résumé, que, pour le *cadmium* comme pour le *mercure,* c'est la chaleur spécifique, et non la densité de vapeur, qui indique le poids atomique véritable du métal.

7. *Autre méthode.* — Dans ce qui précède, j'ai recommandé, pour déterminer l'atomicité ou la basicité des radicaux salins, de les combiner avec des radicaux antagonistes, monobasiques ou monoatomiques, comme K, Cl, ..., etc. En opérant ainsi, en effet, on forme le plus souvent des sels solubles dans l'eau, et qui donnent des indications particulièrement nettes. Mais rien n'oblige à agir de cette façon, et l'on peut parfaitement combiner les radicaux

salins, que l'on veut étudier, avec des radicaux antagonistes biatomiques ou bibasiques, tels que $SO^4$, Mg, etc.

Il résulte des données que j'ai rapportées plus haut (p. 333) que, si l'on désigne par E le poids du sel qui renferme $1^{éq}$ de métal biatomique, on a :

Si l'acide du sel est monobasique.... $\frac{C}{P} \times E = 22,5$

Si l'acide du sel est biatomique..... $\frac{C}{P} \times E = 8,5$

Un acide sera donc reconnu comme monobasique ou bibasique à ce que le produit $\frac{C}{P} \times E$, relatif à son sel magnésien (par exemple), sera voisin de 22,5 ou de 8,5.

Les bases minérales combinées avec l'acide sulfurique (ou tout autre acide bibasique fort) donnent, pour un poids E de sel renfermant $1^{éq}$ d'acide,

Si le métal du sel est monoatomique.... $\frac{C}{P} \times E = 20,0$

Si le métal du sel est biatomique..... $\frac{C}{P} \times E = 8,5$

On reconnaîtra donc qu'un métal est monoatomique ou biatomique à ce que l'abaissement produit par $1^{éq}$ de son sulfate, par exemple, sera voisin de 20 ou de 8,5.

Exemple. — Avec le sulfate de cadmium, dissous dans l'eau, on trouve que la valeur de $\frac{C}{P}$ à l'origine est de 0,081. On sait, d'autre part, que l'équivalent de ce sel est 103,7. On a donc $\frac{C}{P} \times E = 8,4$. Ce dernier nombre se confondant presque avec 8,5, on peut affirmer que le *cadmium est biatomique;* c'est d'ailleurs ce que nous savions déjà d'après l'expérience faite sur son azotate.

La saturation, par des acides bibasiques, des bases dont on veut déterminer l'atomicité ne peut présenter d'avantages que dans le cas où elle donne naissance à des sels

plus solubles que les azotates; mais ce cas est très rare et le plus souvent, même, on n'obtient ainsi que des sels insolubles. C'est pour cela que je n'en parle qu'accessoirement. Chacun pourra, d'ailleurs, déduire des données fournies plus haut les moyens les plus convenables de résoudre la question dans chaque cas particulier.

8. La basicité des acides et l'atomicité des métaux peuvent encore être déduites de l'abaissement du point de congélation, produit par les éthers et les radicaux organométalliques en dissolution dans l'acide acétique ou dans la benzine. Les résultats ainsi obtenus vérifient et complètent, au besoin, ceux qui sont fournis par l'étude cryoscopique des sels dissous dans l'eau.

9. La méthode cryoscopique est, on le comprend, capable de recevoir des accroissements importants par l'emploi de dissolvants nouveaux; et, en fait, il n'y a d'autre obstacle à son extension indéfinie que la difficulté de mesurer exactement le point de fusion des dissolvants, qui fondent à des températures notablement différentes de la température ordinaire. Réduite à ses ressources actuelles, cette méthode est déjà d'une application fort étendue, puisqu'elle est en mesure de déterminer le poids moléculaire de la multitude des corps qui sont solubles dans l'eau, l'acide acétique ou la benzine. Le nombre de ces corps est bien plus considérable que celui des substances qui sont assez volatiles pour qu'on puisse prendre leur densité de vapeur. On peut donc dire que, de toutes les méthodes physiques qui permettent d'arriver à la connaissance des poids moléculaires, la méthode cryoscopique, telle que je la pratique aujourd'hui, est la plus générale de beaucoup. C'est aussi la plus sûre, puisque chacune de ses indications est susceptible de contrôle.

Grenoble, 1er novembre 1885

# RECHERCHES SUR LA STRUCTURE DES CORPS CRISTALLISÉS DOUÉS DU POUVOIR ROTATOIRE;

PAR M. G. WYROUBOFF.

Jusqu'à ces dernières années, il n'existait aucune explication du phénomène si curieux de la polarisation rotatoire. Ce qu'on appelait, bien improprement du reste, la *théorie* de Fresnel, n'était qu'une interprétation géométrique du phénomène, abstraction faite des causes physiques qui pouvaient le produire. Fresnel supposait, on le sait, que le rayon polarisé rectiligne était formé de deux rayons circulaires égaux et de sens contraires; dans certaines substances, comme le quartz par exemple, l'un des circulaires marchait plus vite que l'autre et le résultat ultime était nécessairement une déviation, soit à droite, soit à gauche du plan primitif de la polarisation. Mais pourquoi le rayon rectiligne ne se divise-t-il ainsi en ses deux composants que dans des cas très rares et dans certains corps appartenant tous aux trois premiers systèmes cristallins? A quelles propriétés de la matière attribuer cette étrange faculté de quelques substances exceptionnelles de ralentir la marche de l'un des circulaires? Tout cela restait à l'état d'inconnu, et pourtant la solution de ces questions pouvait seule nous permettre d'*expliquer* la polarisation rotatoire.

Une très intéressante observation publiée en 1869 (1) fit entrevoir, pour la première fois, la possibilité d'une interprétation rationnelle et purement physique du phénomène. On savait déjà qu'en croisant à angle droit des

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXXXVIII, p. 628.

lames très minces de micas biaxes, on obtenait en lumière polarisée convergente une image parfaitement uniaxe; M. Reusch, en croisant ces lames à 60° et à 45°, imita toutes les particularités présentées par les corps doués du pouvoir rotatoire. On était dès lors en droit de se demander si tous les corps polarisant circulairement la lumière n'étaient pas formés de piles de lames biaxes plus ou moins minces et croisées suivant certaines lois.

Une voie nouvelle fut ainsi ouverte; il y avait cependant beaucoup à faire encore avant de résoudre définitivement le problème. Il fallait s'assurer d'abord que les phénomènes présentés par les piles de Reusch étaient bien, en tous points, semblables à ceux connus depuis longtemps dans le quartz; il fallait ensuite trouver les formules donnant la marche des rayons dans des paquets de lames diversement orientées les unes par rapport aux autres, et montrer que ces formules rendaient compte de tous les détails de la polarisation rotatoire. Deux Mémoires remarquables, parus presque en même temps, ont élucidé de la façon la plus complète ces deux points.

M. Sohncke (1) a montré, par une série d'observations très précises faites en lumière parallèle, que les piles, telles que Reusch les avait faites, c'est-à-dire avec des lames quart d'onde, donnaient toujours à l'émergence un rayon elliptiquement polarisé; que, à mesure que les lames deviennent plus minces, le rayon elliptique tend de plus en plus à se rapprocher d'un rayon rectiligne; qu'avec les lames les plus minces on obtenait un rayon très approximativement rectiligne qui, pour chaque couleur, a tourné d'un certain angle indépendant de l'angle que fait la section principale du polariseur avec la section principale de la première lame, proportionnel à l'épaisseur et inversement proportionnel au carré de la longueur

(1) *Pogg. Ann.*, Ergänzungsb. VIII, p. 16 (1876).

d'onde. Il a montré de plus, par le calcul, qu'un rayon polarisé, traversant un paquet de lames biaxes croisées à 60° et suffisamment minces pour que, dans le développement de la fonction, le carré de leur épaisseur puisse être négligé, suivait exactement les lois fondamentales de la polarisation rotatoire. Ces résultats, purement expérimentaux et dans lesquels la théorie n'intervenait que comme contrôle, l'amenèrent à conclure « qu'il était tout au moins probable que les cristaux doués du pouvoir rotatoire avaient la même structure que les lames croisées de mica » (p. 60).

M. Mallard (1) s'est placé sur un terrain infiniment plus large. Il a cherché les équations générales qui expriment les modifications subies par un rayon polarisé rectiligne après la traversée d'un paquet de lames biaxes extrêmement minces et dont les sections principales font entre elles et avec la section principale du polariseur des angles quelconques. Sans recourir à aucune hypothèse et en appliquant les lois connues de la double réfraction, il est arrivé, par une série de considérations ingénieuses et d'élégantes transformations, à des expressions qui donnent la vitesse de propagation, les axes de l'ellipsoïde de vibration et l'angle de rotation du plan de polarisation en fonction de l'épaisseur des lames, supposée très petite, du retard $o - e$ de la longueur d'onde et de l'angle que la vibration incidente fait avec la section principale de la lame. Ces équations résolvent complètement le problème général des lames minces croisées. Elles s'appliquent aussi bien aux piles simplement uniaxes de Norremberg qu'aux piles de Reusch douées du pouvoir rotatoire, aussi bien aux propriétés optiques des mélanges isomorphes

(1) *Ann. des Mines*, 7e série, t. X, p. 119 (1876). M. Mallard a développé plus complètement sa théorie dans un Mémoire postérieur (*Ann. des Mines*, mars-avril 1881).

qu'à la dispersion tournante des substances orthorhombiques que M. Des Cloizeaux a décrite dans la prehnite (1) et que j'ai signalée dans quelques sels artificiels (2). M. Mallard a montré, de plus, que ses formules pouvaient non seulement servir à interpréter d'une façon très exacte tous les détails des phénomènes observés, mais encore à en calculer avec une approximation très suffisante tous les éléments numériques. La polarisation rotatoire devient ainsi un cas particulier du fait très général du croisement de lames formant par leur empilement un solide en apparence parfaitement simple et homogène.

Une pareille interprétation présente plusieurs avantages sur lesquels il importe d'insister. En premier lieu, elle relie intimement un grand nombre de phénomènes qui semblaient n'avoir rien de commun entre eux, et dont quelques-uns se présentaient jusqu'ici comme d'étranges anomalies aux lois de la double réfraction. En second lieu, elle constitue une véritable *théorie physique*, car elle s'appuie sur des faits d'observation directe et non sur un artifice cinématique. Les lames de mica, présentant par leurs divers croisements une imitation parfaite des phénomènes et des anomalies qu'on rencontre dans un grand nombre de cristaux naturels ou artificiels, donnent déjà à la théorie une base positive très sérieuse; mais cette base n'est pas la seule. Il est absolument certain qu'il existe des cristaux formés par l'empilement de lames, soit parallèles, soit croisées, tellement nettes qu'il nous est possible non seulement de les apercevoir, mais encore quelquefois de les séparer mécaniquement. J'en citerai un exemple très frappant et très instructif. On sait que le prussiate jaune de potasse, qui cristallise en tables carrées facilement clivables, parallèlement à la base, présente des

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. V, p. 58; 1882.
(2) *Ibid.*, t. V, p. 272; 1882.

phénomènes optiques tellement variables que les observateurs qui l'ont examiné l'ont rangé, tantôt parmi les substances quadratiques, tantôt parmi les substances orthorhombiques ou même clinorhombiques. Le fait est qu'on y voit quelquefois une croix noire et des anneaux, d'autres fois des hyperboles et des lemniscates orientées de façons diverses par rapport aux côtés des tables carrées; d'autres fois encore et dans le même cristal, des plages uniaxes à côté de plages nettement biaxes. Toutes ces images uniaxes ou biaxes sont d'ailleurs très rarement quelque peu régulières, le plus souvent les irrégularités sont considérables, et cela d'autant plus que les cristaux sont plus épais. Lorsqu'on sépare ces cristaux par le clivage en plusieurs tranches, on remarque que chacune d'elles a des propriétés optiques différentes, les tranches très minces les plus homogènes étant toujours à deux axes relativement écartés et s'éteignant suivant une direction qui fait avec la diagonale du carré un angle à peu près constant d'environ 13°. J'ai montré depuis longtemps (1) qu'en se plaçant dans des conditions particulières de cristallisation, on obtenait toujours des individus parfaitement homogènes, donnant en lumière convergente une image axiale absolument régulière. On voit alors que les axes optiques sont extrêmement écartés et que les cristaux appartiennent au type clinorhombique, ce que les mesures goniométriques précises confirment d'ailleurs pleinement. Il suffit de laisser ces cristaux homogènes s'accroître un peu pour voir apparaître les irrégularités habituelles. J'ai montré de plus, par une expérience directe, que les lames clivées dans un même cristal n'avaient pas la même orientation des axes; lorsqu'on place en effet l'une d'elles entre deux nicols, de façon à obtenir l'extinction, on rétablit plus ou moins la lumière en lui superposant une autre lame dans une situa-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 293; 1869.

tion identique à celle qu'elle avait dans le cristal. Ici le doute n'est donc pas possible, et il est évident que nous avons affaire à un empilement naturel de lames tout à fait analogue aux piles artificielles de Norremberg. On constate également ici ce fait intéressant sur lequel je reviendrai plus loin, que, dans des conditions spéciales de cristallisation, un corps qui présente habituellement une superposition de lames croisées simulant une symétrie supérieure peut prendre la forme normale qui appartient à son réseau cristallin.

On aperçoit, du reste, ce croisement de lamelles d'une façon non moins certaine, dans un grand nombre de cas de mélanges isomorphes. Il suffit d'observer au microscope la cristallisation d'une goutte d'une solution contenant les deux sels de Seignette, potassique et ammoniacal, ou les chromate et sulfate sodico-ammoniques, pour constater que les couleurs de polarisation, l'orientation des axes et leur écartement dans les diverses plages changent à mesure que les cristaux s'accroissent, preuve évidente que les couches qui se superposent ont des orientations géométriques différentes. On arrive au même résultat en amincissant progressivement des plaques épaisses de cristaux de ces substances; les phénomènes optiques qu'on observe dans ces plaques changent incessamment comme dans les lames clivées du prussiate jaune de potasse. Il ne serait pas difficile de citer un grand nombre d'exemples tout aussi probants, quoique moins évidents et par cela même plus discutables; mais j'estime que ceux que je viens de rappeler suffisent pour démontrer que la théorie développée par M. Mallard n'est pas une simple vue de l'esprit, une simple combinaison de formules algébriques, qu'elle prend sa racine dans tout un groupe de faits naturels observés d'une manière très précise.

Cette théorie a, enfin, le très grand avantage de se rattacher directement à un chapitre de l'histoire des corps

cristallisés qui a pris, dans ces derniers temps, une importance considérable. Je veux parler des formes limites et des substances pseudo-symétriques. On sait que les cristaux dont la forme géométrique est une forme limite entre deux symétries différentes mais voisines, ou même entre deux symétries très éloignées, ont une remarquable tendance à produire des assemblages dans lesquels les individus se pénètrent suivant des lois déterminées, se mélangent en proportions diverses, comme le feraient des corps isomorphes cristallisant ensemble. Cette maclification d'un genre particulier, et qui se distingue très nettement de la maclification ordinaire par hémitropie, est, pour cette catégorie de cristaux, la règle générale à laquelle ils n'échappent que dans des cas exceptionnels. La pénétration et le mélange se font suivant deux modes différents. Les axes verticaux des individus composants peuvent rester parallèles, quoique l'orientation de ces individus par rapport à leurs axes horizontaux soit variable, et l'on a alors, comme dans l'arragonite, pour ne citer qu'un exemple très anciennement connu, un plus ou moins grand nombre de plages ne s'éteignant jamais en lumière polarisée; ou bien les axes des individus composants sont inclinés les uns sur les autres, et l'on a, comme dans la boracite et le grenat, un solide de symétrie supérieure formé d'un nombre rigoureusement défini de cristaux appartenant à une symétrie inférieure. Ces deux structures différentes, mais, en somme, régies par les mêmes lois, puisqu'elles dépendent du caractère limite de la forme primitive et de la pseudo-symétrie du réseau, peuvent se rencontrer en même temps : chacun des individus simples composant par leur assemblage le polyèdre à symétrie supérieure peut être composé, à son tour, d'une infinité d'individus ayant leurs axes verticaux parallèles et leurs axes horizontaux différemment orientés.

Dans ce très vaste ensemble de faits d'ordres divers, tout

se tient, tout s'enchaîne et tout découle des lois de symétrie qui sont la base même de la cristallographie. Une théorie qui sert à expliquer quelques-uns de ces faits doit donc avant tout n'être en contradiction avec aucun des autres et avoir ces lois pour clef de voûte. La théorie de M. Mallard, outre qu'elle s'appuie sur un nombre déjà considérable d'observations, satisfait pleinement à ces conditions : elle possède par conséquent un caractère vraiment scientifique et doit être soumise à l'épreuve de la vérification. C'est ce que j'ai essayé de faire dans ce travail, du moins pour le cas particulier de la polarisation rotatoire.

On a proposé une autre explication, sinon pour tous, tout au moins pour un certain nombre des anomalies optiques dont je viens de parler, et, quoique cette explication, actuellement fort en honneur en Allemagne, grâce aux très beaux travaux de MM. Klein et Klocke, ne touche qu'indirectement au sujet spécial que je me propose de traiter, il ne me semble pas inutile d'en dire ici quelques mots. Lorsqu'un cristal d'apparence cubique présente des phénomènes de double réfraction, qu'un cristal géométriquement hexagonal possède deux axes optiques, ou qu'un cristal orthorhombique offre des plages à propriétés optiques variables, on suppose qu'il a été soumis, au moment de sa formation, à une pression comparable à la trempe, depuis longtemps connue dans le verre et les substances colloïdes. Cette hypothèse, qui a le grave défaut de s'appuyer sur des analogies et non sur des faits certains, et qui ne permet ni de prévoir les détails, ni de calculer les éléments numériques des phénomènes qu'elle se propose d'interpréter, ne peut être acceptée à aucun titre. Des expériences directes ont montré que des pressions de plusieurs kilogrammes par millimètre carré ne pouvaient produire que des modifications temporaires dans les propriétés optiques ; il faudrait donc admettre des ten-

sions énormes; et comment concevoir leur existence au sein d'une liqueur cristallisant tranquillement à la température ordinaire? Personne n'a encore essayé de répondre à cette question. A supposer que ces tensions existent réellement dans les solutions, il resterait encore à expliquer pourquoi elles ne s'exercent que sur des cristaux à formes limites et dans des circonstances particulières. Deux solutions saturées à chaud et refroidies, ou saturées à froid et abandonnées à l'évaporation spontanée, contenant, l'une, du sel de Seignette potassique, et l'autre du sel de Seignette ammoniacal, déposent toujours des cristaux absolument homogènes à propriétés optiques absolument constantes; lorsqu'on les mélange on a, à toutes les températures, par refroidissement ou par évaporation, des cristaux à structure complexe, avec nombreuses plages, tantôt uniaxes, tantôt biaxes, ne donnant jamais à la lumière polarisée une extinction complète, et présentant, pour certaines proportions des deux sels, le phénomène de la dispersion tournante, c'est-à-dire quelque chose qui ressemble fort à la polarisation rotatoire. Quelle raison peut-on invoquer pour faire intervenir là une déformation des cristaux due à la trempe? Ces arguments me paraissent suffisants, mais il en est d'autres qui sont encore plus décisifs. Pour que l'hypothèse de la compression puisse avoir une valeur cristallographique quelconque, il faut de toute nécessité qu'on suppose les forces dirigées suivant certaines directions constantes et déterminées, correspondant aux normales des faces, des arêtes ou des axes; il faut que les axes de l'ellipsoïde optique aient, par rapport aux axes de la forme géométrique, une position fixe. C'est en effet ce qu'on observe lorsqu'on comprime un colloïde, un corps monoréfringent où un corps biréfringent uniaxe. Or, et c'est justement une des propriétés caractéristiques des corps dont l'hypothèse a la prétention d'expliquer la structure, les axes optiques n'y sont jamais

situés d'une façon identique, non seulement dans des individus différents d'une même cristallisation, mais encore dans les différentes tranches d'un même cristal. Cette particularité s'explique tout naturellement dans la théorie du croisement des lames, puisque la direction du plan des axes dépend du nombre, de l'épaisseur et de la position des lamelles composantes; elle est, au contraire, inexplicable dans l'hypothèse de la trempe, à moins d'admettre que la force de compression change à chaque instant de direction et n'a aucun rapport avec la forme cristalline, ce qui rendrait l'hypothèse complètement illusoire, et parfaitement stérile dans l'interprétation des cas particuliers. Il est enfin un dernier argument qui me semble tout à fait concluant. Si ces cristaux à propriétés optiques anormales sont à l'état de corps comprimés, ils doivent pouvoir se détremper facilement par l'élévation de la température et revenir à leur état normal. L'observation démontre qu'il n'en est pas ainsi, à moins que la substance ne soit dimorphe et qu'elle ne change de forme sous l'action de la chaleur.

Je n'ai examiné jusqu'ici la théorie proposée par M. Mallard que dans ses lignes très générales, afin de montrer sa valeur et son importance pour l'interprétation d'une classe extrêmement nombreuse de faits de cristallographie physique : il me faut maintenant préciser davantage la partie de cette théorie qui a plus spécialement trait à la polarisation rotatoire.

Puisque l'angle de rotation est exactement proportionnel à l'épaisseur et constant pour une même substance, il faut nécessairement admettre que l'épaisseur de toutes les lamelles dont la superposition et le croisement produisent le phénomène reste toujours rigoureusement la même et qu'elle est extrêmement petite. De là, tout naturellement, cette conclusion que ce sont les molécules elles-mêmes, moins symétriques que le réseau cristallin suivant

lequel elles se disposent, qui s'empilent les unes par-dessus les autres dans les diverses positions compatibles avec la symétrie de l'axe autour duquel le réseau peut tourner. En d'autres termes, les lamelles qui se croisent sont des rangées horizontales de molécules, de véritables tranches moléculaires. C'est ainsi, en effet, que M. Mallard conçoit la structure des cristaux doués du pouvoir rotatoire.

Cette conception, à coup sûr fort légitime, puisqu'elle n'est qu'une conséquence directe de la théorie générale sur la constitution des corps cristallisés, développée par Bravais et aujourd'hui acceptée par tout le monde, présente pourtant une difficulté et soulève une grave objection. Si telle est en réalité l'architecture des cristaux possédant le pouvoir rotatoire, il est absolument évident que nous devons abandonner tout espoir de vérifier expérimentalement la théorie proposée par M. Mallard. Aucun instrument physique, quelque parfait qu'on le suppose, aucun réactif optique, aussi sensible qu'il soit, ne nous permettront jamais d'apercevoir et d'étudier la position des couches composées d'une seule rangée de molécules. Un cristal formé de particules infiniment petites, toutes identiques mais différemment orientées, les unes par rapport aux autres, nous paraîtra toujours et dans toutes les directions aussi homogène que si l'orientation de toutes ses particules était identique. La théorie du croisement des lames, du moins en ce qui concerne la polarisation rotatoire, tout en étant très ingénieuse et très utile, conserverait donc un caractère incontestablement hypothétique.

D'autre part, comment admettre que, dans des corps dont la composition chimique est parfois très complexe et qui cristallisent dans les conditions les plus variées, les molécules se disposent toujours avec une régularité si parfaite, alors que toutes nos observations nous démontrent combien fréquentes et faciles à produire sont dans

les cristaux les déformations et les irrégularités intérieures? Il y aurait là une exception bien étrange, une stabilité tout à fait extraordinaire et dont on parviendrait difficilement à se rendre compte. Cette objection, qui se présenta tout de suite à mon esprit, me parut capitale et, à l'occasion de quelques observations que je fis fortuitement sur de très beaux cristaux de sulfate de strychnine, je résolus de reviser avec soin les corps qui ont été décrits comme doués de pouvoir rotatoire.

Il me fut facile de constater, dès le début de mes recherches, que la plupart de ces corps ne présentaient nullement la régularité de la structure théorique, que dans l'immense majorité de leurs cristaux les lois de la polarisation rotatoire ne se retrouvaient qu'avec une approximation grossière, qu'ils étaient, au point de vue optique, nettement biaxes et par conséquent géométriquement pseudo-symétriques. A mesure que j'avançais dans ma revision, il apparaissait de plus en plus clairement que le phénomène-type, tel qu'il est décrit par les physiciens, est relativement très rare et ne se rencontre la plupart du temps que dans des conditions exceptionnelles; que la règle générale pour tous les corps de cet ordre est l'empilement de lamelles biaxes d'*épaisseurs différentes*, polarisant *elliptiquement* le rayon qui les traverse, l'existence de plages à propriétés optiques variables et la diversité de structure des couches successives d'un même cristal. L'explication de la polarisation rotatoire proposée par M. Mallard cesse dès lors d'être hypothétique, elle devient une généralisation très légitime d'un fait d'observation et s'applique au cas particulier, exceptionnel en vérité, mais possible, où les conditions favorables de la cristallisation ont permis à des lames *excessivement minces, d'épaisseurs égales,* de se croiser et de s'empiler régulièrement. Il m'a suffi, pour la plupart des substances, d'examiner quelques individus, pris au hasard parmi ceux

dont le développement était peu régulier, pour rencontrer des plages en général très nettes, présentant deux axes dont l'écartement était parfois notable. Dans certains cas, comme on le verra dans le détail des expériences, j'ai été obligé d'avoir recours, soit à des conditions particulières de cristallisation, soit à des mélanges avec des substances isomorphes.

Sans doute, pour résoudre complètement la question de la structure des cristaux doués de pouvoir rotatoire, il faudrait encore, outre la constatation, déjà décisive, de l'existence de deux axes et de variations dans les propriétés optiques, pouvoir obtenir dans chaque cas particulier des cristaux simples et homogènes de la forme moins symétrique à laquelle appartiennent les lamelles composantes, comme j'ai réussi à le faire pour le prussiate jaune de potasse. Mais on rencontre dans cette voie des obstacles qu'il est rarement possible de surmonter. La tendance de ces formes à s'orienter à chaque instant d'une manière différente autour de l'un de leurs axes de symétrie et à former des polyèdres pseudo-symétriques est telle, qu'il faut des conditions tout à fait exceptionnelles pour la détruire, et ces conditions, très difficiles à découvrir, sont le plus souvent impossibles à réaliser. Plusieurs des corps dont il s'agit appartiennent à la Chimie organique; ils sont peu stables et insolubles dans l'eau; d'autres sont hydratés et ne peuvent cristalliser qu'à des températures déterminées; d'autres enfin, comme le quartz, ne peuvent être obtenus artificiellement qu'en cristaux tout à fait impropres aux recherches optiques. Pourtant, je suis parvenu à déterminer la symétrie réelle de la substance, chaque fois qu'il m'a été possible d'étudier des substances analogues par la composition et par la forme ou d'opérer sur des mélanges isomorphes, ou enfin de cristalliser à des températures très différentes de la température ordinaire.

## DÉTAIL DES OBSERVATIONS.

Voici la liste complète des substances douées, à l'état cristallisé, du pouvoir rotatoire. Aux dix-huit corps déjà connus, j'ai ajouté l'hyposulfate de rubidium qui n'avait pas encore été signalé, et il faudra y ajouter probablement aussi l'hyposulfate de cœsium.

Substances.

| A. Hexagonales ou rhomboédriques. | B. Quadratiques. | C. Cubiques. |
|---|---|---|
| 1. Quartz. | 1. Sulfate de strychnine. | 1. Chlorate de soude. |
| 2. Cinabre. | 2. Diacétyl-phénolphtaléine. | 2. Bromate de soude. |
| 3. Maticocamphre. | 3. Carbonate de guanidine. | 3. Acétate uranosodique. |
| 4. Hyposulfate de potasse. | 4. Sulfate d'éthylène diamine. | 4. Sulfo-antimoniate de soude. |
| 5. Hyposulfate de rubidium. | | 5. Alun d'amylamine. |
| 6. Métaperiodate de soude. | | |
| 7. Benzile. | | |
| 8. Hyposulfate de plomb. | | |
| 9. Hyposulfate de strontium. | | |
| 10. Hyposulfate de calcium. | | |

### A. — Substances hexagonales et rhomboédriques.

Avant de passer à la description des propriétés optiques de chacun des corps de cette classe, il n'est pas sans intérêt d'indiquer les analogies géométriques qui existent entre eux, malgré l'extrême diversité de leur composition chimique. En les considérant tous, pour plus de simplicité, comme hexagonaux et en comparant les angles de leurs formes dominantes, on trouve qu'ils se rangent en deux groupes dans chacun desquels les variations atteignent à

peine les différences qu'on observe dans la plupart des corps isomorphes.

I.

| Substances. | Angle $b^1p$. | Rapport des axes $b:a$. |
|---|---|---|
| Quartz | 128°13′ | 1:1,1172 |
| Cinabre | 127. 6 | 1:1,1451 |
| Maticocamphre (1) | 128.20 | 1:1,0950 |
| Hyposulfate de potasse | 127.43 | 1:1,1198 |
| Hyposulfate de rubidium | 126. 4 | 1:1,1860 |
| Métaperiodate de soude | 128. 2 | 1:1,0940 |

II.

| Substances. | Angle $b^1p$. | Rapport des axes $b:a$. |
|---|---|---|
| Benzile | 118° ′ | 1:1,6288 |
| Hyposulfate de plomb | 119.44 | 1:1,5797 |
| Hyposulfate de strontium | 120 | 1:1,5000 |
| Hyposulfate de calcium | 120.4 | 1:1,4930 |

Il n'y a point, à proprement parler, d'incompatibilité entre les deux groupes, puisqu'il suffit de donner à la pyramide fondamentale de l'un le symbole $b^{\frac{4}{3}}$ pour avoir des valeurs de $a$ très rapprochées de celles du second groupe; on peut même, comme je l'ai montré pour l'hyposulfate de potasse (2), ramener le rapport des axes des deux groupes à $1 : \sqrt{\frac{1}{3}}$ en changeant le symbole de $b^1$ en $b^{\frac{4}{4}}$ pour l'un et en $b^{\frac{4}{6}}$ pour l'autre. Il est pourtant incontestable que les deux groupes ont des allures très différentes, non seulement au point de vue des formes qui y dominent, mais encore au point de vue de leurs propriétés optiques.

(1) Dans le maticocamphre, la pyramide $b^1$ n'a pas été observée, la pyramide dominante est $b^2$ avec $b^2p = 147°42'$, qui se rencontre dans le cinabre et le quartz (face $b^1$ du quartz).

(2) *Bull. Soc. Min.*, t. VII, p. 139 (1884).

Il existe, de plus, dans les deux groupes un caractère physique commun qui est intéressant, car il les distingue des corps quadratiques que je décrirai plus loin, — c'est l'absence de clivage basique. Parmi les dix substances qui composent les deux groupes, il n'en existe qu'une, le cinabre, qui soit clivable, et son clivage est, comme on sait, parallèle au prisme hexagonal; mais le cinabre, par sa double réfraction exceptionnellement énergique, son énorme pouvoir rotatoire, absolument hors de proportion avec celui de tous les autres corps connus, occupe une place tout à fait à part et demande à être mieux étudié.

### Premier groupe.

Le premier groupe renferme toutes les substances dans lesquelles les anomalies sont relativement rares, qui possèdent habituellement un axe optique à peu près régulier, et ne montrent leur caractère biaxe que dans des circonstances particulières. En laissant de côté le matico-camphre que je n'ai pas examiné, et le cinabre que je n'ai examiné qu'insuffisamment, tous les membres de ce groupe présentent en général le phénomène classique de la polarisation rotatoire et des phénomènes optiques parfaitement conformes à leur symétrie extérieure ; il faut, comme nous allons le voir, des échantillons exceptionnels ou des artifices particuliers de cristallisation pour faire apparaître les caractères de leur symétrie réelle.

### 1. *Quartz.*

Le quartz, qui a servi de point de départ aux recherches sur les lois de la polarisation rotatoire, a été étudié tant de fois par les physiciens et par les minéralogistes, qu'il semble difficile d'ajouter quelque chose d'important ou de nouveau aux faits déjà acquis. Toutes les mesures goniométriques, toutes les plaques taillées dans les cristaux de localités les plus diverses ont fait aboutir à cette conclusion que *le*

*quartz était rhomboédrique et présentait toujours un enchevêtrement plus ou moins complexe et plus ou moins régulier d'individus.*

Mais les physiciens ne se servaient que des parties parfaitement homogènes qu'ils choisissaient dans de gros cristaux, écartant systématiquement et avec raison tout ce qui présentait une apparence d'irrégularité, et les minéralogistes ne cherchaient que les rapports qui pouvaient exister dans un même cristal, entre les plages à rotations contraires. Aucun doute n'existant sur la symétrie propre à la substance et les lois de la polarisation rotatoire étant établies, le problème se réduisait, en effet, à découvrir les relations existant entre plages dextrogyres et plages lévogyres dans une même enveloppe cristalline. Malgré les patientes et minutieuses investigations de Brewster, de Haidinger et surtout de M. Des Cloizeaux, ces relations n'ont pu être trouvées; on a rencontré, en revanche, quelques anomalies bizarres qu'on a laissées de côté sans chercher à en expliquer la nature. Parmi ces anomalies depuis longtemps signalées par Haidinger, il en est une qui est particulièrement intéressante : c'est celle que présentent beaucoup d'améthystes du Brésil fortement colorées. On y voit des plages symétriquement disposées par rapport au centre de la plaque, et, dans quelques-unes de ces plages, l'image de l'axe optique en lumière convergente est très irrégulière, les anneaux étant ovales comme dans les substances à deux axes très rapprochés. Cette déformation des anneaux, cet aspect singulier d'une substance aussi nettement uniaxe, était absolument inexplicable, et aucune explication n'a été tentée. En revanche, le phénomène peut être imité dans ses moindres détails, et M. Reusch l'a reproduit en empilant des paquets de lames de mica d'épaisseurs inégales, croisées à 60° (1).

(1) M. Reusch employait des lames de $\frac{1}{4}$ et de $\frac{1}{2}$ d'onde.

Si, au lieu de prendre, comme on le fait habituellement, les échantillons les plus réguliers et les plus homogènes, on choisit les individus dont la croissance s'est manifestement effectuée au milieu de conditions défavorables de cristallisation, on trouve dans les phénomènes optiques des irrégularités infiniment plus nombreuses et infiniment plus variées.

En voici quelques exemples :

1. Une plaque, extraite d'un petit cristal fortement chloritié et représentée *Pl. I*, *fig.* 5, montre, lorsqu'on introduit une lame sensible, six secteurs se réunissant au centre. Dans quelques-uns de ces secteurs, le nombre de grains de chlorite est tel qu'on n'a, en lumière convergente, qu'une image confuse; mais dans les secteurs *a* et *b*, moins chargés de matière étrangère, on aperçoit très nettement deux systèmes d'axes à peu près à angle droit, les uns par rapport aux autres, et faisant avec la ligne de démarcation des deux plages *a* et *b* des angles d'environ 45°. L'écartement des axes n'est pas le même dans les deux plages : dans la plage *b*, on a $2E = 35°$ environ. Toutes ces mesures, qui ne sont qu'approximatives, n'ont d'ailleurs aucune importance absolue; car direction et écartement des axes, comme il arrive toujours en pareil cas, sont plus ou moins variables d'un point à un autre d'une même plage.

2. La *fig.* 6 (*Pl. I*) représente une plaque taillée dans un petit cristal de quartz hématoïde de Compostelle. Les parties ombrées renferment une grande quantité d'oxyde de fer et sont à peu près opaques; dans les portions les plus transparentes, on voit au moyen de la lame sensible deux plages ayant chacune deux axes très rapprochés. Vers le centre de la plaque, la croix noire se disloque à peine et l'on a une substance presque complètement uniaxe. La direction des axes dans la plus petite plage a pu être mesurée avec quelque précision : elle fait, avec le côté de l'hexagone, un angle de 45° environ.

3. Une plaque épaisse (de $3^{mm}$), prise dans un cristal laiteux de $1^{cm}$ environ de diamètre, présente les phénomènes curieux, dont la *fig.* 7 (*Pl. I*) rend compte. Au centre, un individu homogène et parfaitement limpide, dans lequel la polarisation rotatoire est absolument régulière; toutes les autres parties du cristal sont laiteuses et peu transparentes. Dans la première couche qui enveloppe le noyau limpide, on aperçoit nettement les spirales d'Airy, puis vient une couche assez épaisse, sans aucune trace de polarisation rotatoire et présentant une croix noire qui ne se disloque pas par la rotation de la préparation; enfin, sur les bords de la plaque, on voit deux axes très rapprochés, dont la direction fait avec le côté de l'hexagone un angle, en général variable d'un point à un autre, mais le plus souvent voisin de 65°. En lumière parallèle, la plage centrale paraît colorée en jaune, tout le reste du cristal présente un fond grisâtre sur lequel se trouvent des parties qui s'éteignent assez bien dans certains azimuts, des parties qui restent constamment éteintes et des parties qui restent constamment éclairées. Les deux secteurs ombrés de la *fig.* 1 donnent une idée de ces phénomènes.

Cette coexistence, dans un même cristal, de plages douées de pouvoir rotatoire et de plages dans lesquelles ce pouvoir n'est plus appréciable et qui donnent les phénomènes d'un corps uniaxe ordinaire, est extrêmement fréquente dans le quartz; non moins fréquentes sont les plages à extinctions plus ou moins imparfaites, dans lesquelles la croix noire est toujours remplacée par des courbes bipolaires, à écartements essentiellement variables. Toutes ces particularités que tous les observateurs ont dû voir, mais auxquelles ils ne faisaient nulle attention, les mettant sur le compte d'irrégularités internes dont ils ne recherchaient d'ailleurs pas la nature, ne s'expliquent en aucune façon en supposant le quartz réellement rhombo-

édrique. Tout cela s'explique, au contraire, de la manière la plus satisfaisante, en admettant pour le quartz une pseudo-symétrie et un croisement à 90° ou à 60° de lames biaxes minces, d'épaisseurs tantôt égales, tantôt différentes.

4. Les *fig.* 8 et 9 (*Pl. I*) représentent une plaque mince, taillée dans d'assez gros cristaux d'améthyste, de forme très irrégulière, à arêtes arrondies et dont les faces rugueuses sont recouvertes d'une multitude de creux et de reliefs. La plaque est dessinée aussi exactement que possible dans deux positions différentes par rapport aux plans de polarisation et faisant entre elles un angle de 30°. On voit que le centre seul est homogène, isotrope et doué de polarisation rotatoire; le reste de la lame divisée en six secteurs triangulaires, composés chacun d'une infinité de petites plages, est plus ou moins biréfringent. Certaines parties s'éteignent et s'éclairent complètement, d'autres ne laissent passer que des rayons elliptiques, n'ont qu'une extinction imparfaite et restent partiellement éclairées dans tous les azimuts; d'autres enfin, et particulièrement dans le voisinage du centre, sont constamment éteintes sans pour cela être douées de polarisation rotatoire. Quelques-unes de ces portions montrent une biréfringence assez notable et sont vivement colorées; le plus grand nombre n'offre que les diverses dégradations de la teinte grise. Deux petites plages voisines, lorsqu'elles s'éteignent complètement l'une et l'autre, ont leurs extinctions à 30°, comme on le remarque sur les *fig.* 8 et 9 en $a$ et en $a'$, par exemple. En lumière convergente, le centre présente une croix noire tout à fait normale; partout ailleurs, la croix se disloque plus ou moins, et les axes, qui font entre eux, en quelques endroits, des angles apparents de plus de 20°, s'ouvrent dans des directions qui s'écartent peu des normales aux côtés de l'hexagone. Ces cristaux sont particulièrement curieux, car les lames biaxes, dont le quartz

est composé, s'y individualisent jusqu'à un certain point et s'y reconnaissent directement.

On pourrait multiplier beaucoup ces exemples, qui démontrent que les cristaux de quartz ne sont rhomboédriques qu'en apparence, qu'ils appartiennent en réalité à une forme limite de symétrie inférieure, et que leurs propriétés optiques résultent d'un croisement tantôt régulier, tantôt irrégulier de lamelles. Quelle est exactement cette forme? est-elle rhombique, monoclinique ou anorthique? Cette question, fort intéressante à coup sûr, reste provisoirement insoluble. Il pourrait sembler, au premier abord, qu'on n'a ici que l'embarras du choix, la silice étant *trimorphe* si l'on admet que la tridymite et l'asmanite sont l'une triclinique, l'autre orthorhombique, quoique presque hexagonales toutes deux; mais on se heurte tout de suite à une difficulté considérable. La densité du quartz est de 2,65, celle de la tridymite 2,30, celle de l'asmanite 2,245; comment admettre que des lamelles de densité moindre puissent former par leur empilement un solide de densité supérieure? Force nous est donc de supposer que la silice possède une quatrième forme, probablement très instable, qui serait à la forme de quartz ce que la forme de l'hyposulfate de baryte est à la forme des autres hyposulfates hydratés doués de pouvoir rotatoire. On sait d'ailleurs qu'on rencontre, dans certaines variétés d'agate d'une densité très voisine de 2,6, de la silice à l'état microcristallin, fortement biréfringente et à propriétés optiques tout autres que celles du cristal de roche.

## 2. *Cinabre.*

Cette substance, fort rare en cristaux nets d'une certaine dimension, facilement clivable parallèlement aux faces du prisme et douée d'une double réfraction extrêmement énergique, se prête mal aux recherches optiques.

Il faudrait l'observer en lames très minces, et de semblables lames sont difficiles à obtenir. Les quelques échantillons que j'ai pu me procurer donnaient le phénomène de la polarisation rotatoire très régulier et paraissaient parfaitement homogènes. L'énorme pouvoir rotatoire du cinabre, qui se trouve en rapport avec son énorme biréfringence et son faible volume moléculaire, en font, d'ailleurs, un corps absolument exceptionnel dont l'étude est d'autant plus embarrassante qu'on n'a aucun moyen de varier son mode de formation ou de recourir à l'examen des corps isomorphes. La structure des cristaux de cinabre, probablement identique à celle de toutes les autres substances hexagonales de ce groupe, ne peut donc être, quant à présent du moins, constatée d'une manière positive et demande de nouvelles investigations.

### 3. *Maticocamphre.*

Malgré mes recherches, je n'ai pu trouver jusqu'à présent une quantité suffisante de cette substance, qui cristallise, comme on sait, au-dessous de 0°. Mais, à en juger par la description de M. Hintze (1), le croisement des lamelles y serait nettement visible. Il dit, en effet, « que les plaques placées entre les nicols croisés montraient par la rotation des plages de couleurs et d'intensités différentes »; il ajoute que ce phénomène s'observe même, dans les individus, en apparence tout à fait simples et privés de facettes hémiédriques. En recristallisant la substance, on obtient, d'après M. Hintze, des cristaux parfaitement homogènes, sans aucune face hémièdre et toujours *lévogyres,* ce qui est d'autant plus curieux que tous les plagièdres observés dans le maticocamphre sont droits. M. Hintze n'indique pas les phénomènes constatés en lumière convergente; mais, dans les individus

(1) *Pogg. Ann.*, t. LVII, p. 127 (1876).

complexes dont il parle, il a dû certainement voir des plages à courbes bipolaires.

### 4. *Hyposulfate de potassium.*

### 5. *Hyposulfate de rubidium.*

De ces deux sels, le premier seul a été signalé par M. Pape (1) comme doué du pouvoir rotatoire; ce pouvoir existe pourtant aussi dans le second, mais il y est faible et exige, pour être reconnu, des plaques de $2^{mm}$ et même de $3^{mm}$ d'épaisseur. C'est pour cela sans doute que M. Topsöe (2) ne l'a pas vu.

L'hyposulfate de potasse montre une remarquable constance dans sa forme et ses propriétés optiques. Cristallisé à froid ou à chaud, par refroidissement ou par évaporation, lentement ou brusquement, il est toujours d'aspect hexagonal avec les faces $m$, $h^1$, $p$, $b^1$, $a^1$ et, optiquement, parfaitement uniaxe. Les anneaux absolument réguliers sont traversés par une croix dont le centre disparaît complètement pourvu que la plaque soit de quelque épaisseur. En lumière parallèle on constate que les cristaux sont homogènes dans toutes leurs parties, et la lame sensible ne découvre rien d'anormal. En évaporant à 70°-80° M. Fock (3) a obtenu, il est vrai, des cristaux formés d'un prisme trigonal terminé par la base. J'ignore quelles sont les propriétés optiques de ces cristaux que je n'ai jamais pu obtenir et qui doivent se produire dans des conditions exceptionnelles; ce qui est certain, c'est que des cristaux présentant un prisme hexagonal dont trois faces sont plus développées, et qu'on obtient souvent en cristallisant à des températures élevées, sont uniaxes et possèdent une struc-

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXXVII, p. 224.
(2) *Id.*, Ergänzb., t. VI, p. 525; 1874
(3) *Zeitschr. f. Krystallogr. de Groth*, t. VI, p. 161; 1882.

ture homogène. Malgré cette constance des propriétés optiques et de la forme extérieure, qui semble exclure toute possibilité de pseudosymétrie, il n'est pas difficile de mettre en évidence l'existence de lamelles dont le croisement régulier produit les phénomènes qu'on observe dans l'hyposulfate de potassium — il suffit de faire intervenir ici des sels isomorphes. Déjà dans le sel de rubidium les phénomènes sont beaucoup moins simples et beaucoup plus variables; les cristaux obtenus par évaporation vers 40° ont la forme de la *fig.* 1 (*Pl. I*) et leur examen optique montre qu'ils sont composés de deux plages (*fig.* 3) ayant chacune deux axes très rapprochés et s'ouvrant dans une direction qui fait avec la ligne de séparation des plages un angle voisin de 60°. Si maintenant on ajoute à l'un des deux sels un peu d'hyposulfate de thallium, on obtient, même à la température ordinaire, des cristaux dont la forme extérieure est absolument identique à celle des sels purs, mais qui en lumière polarisée donne l'aspect que la *fig.* 4 représente un peu idéalement; car, en général, chacune des douze plages se subdivise encore en un certain nombre de plages plus petites et diversement colorées. Ici l'on ne trouve plus la croix noire qu'à l'état d'exception et en quelques points isolés de la lame; en règle générale, on a deux axes très diversement orientés. Le sel de rubidium, comme on pouvait s'y attendre, puisque, même à l'état de pureté, il peut présenter deux axes, est, sous ce rapport, beaucoup plus sensible, et il suffit de 3 ou 4 pour 100 de sel thallique pour produire ces plages optiquement différentes entre elles. Le sel de potassium exige une proportion plus forte : avec 20 pour 100 le phénomène est très net et les deux axes sont visibles, avec 30 pour 100, l'écartement des axes atteint dans l'air 40° et même 50°.

En augmentant progressivement la quantité du sel thallique, toutes ces anomalies se simplifient; le nombre de plages diminue, l'écartement des axes augmente et l'on

arrive avec 80-85 pour 100 à des cristaux orthorhombiques (*fig.* 2) parfaitement homogènes possédant un écartement constant des axes optiques ($2E = 113°50'$ pour la raie D). Au delà de cette limite on a la forme clinorhombique de l'hyposulfate de thallium pur. Entre les cristaux hexagonaux et les cristaux orthorhombiques l'analogie est évidente : l'aspect général des faces est le même, l'inclinaison de la pyramide $a^1$ sur la base est de $127°53'$ dans les uns, l'inclinaison de $b^{\frac{1}{2}}$ et $e^1$ sur la base est de $124°15$ et de $124°18'$ dans les autres; l'angle *mm* de la forme orthorhombique est de $120°38'$. J'ai montré, d'autre part (1), que la forme clinorhombique était, elle aussi, géométriquement voisine des deux autres. De tous ces faits M. Fock a conclu à la trimorphie des deux sels, la forme hexagonale étant très instable dans le sel de thallium, très stable dans le sel de potassium, la forme orthorhombique instable dans les deux, la forme clinorhombique enfin, très stable dans le premier, très instable dans le second. C'est là une hypothèse qu'il n'est nul besoin d'invoquer. La forme du sel potassique pur n'est que pseudo-hexagonale, son caractère uniaxe et sa polarisation rotatoire ne sont que le résultat d'un croisement régulier de lamelles biaxes; nous en avons pour preuve les phénomènes qu'on observe dans le sel de rubidium, nettement hexagonal, lui aussi, et pourtant manifestement biaxe, les courbes bipolaires et les plages qui apparaissent dans les mélanges du sel de potassium avec le sel de thallium, enfin le caractère limite de la forme orthorhombique et son identité géométrique, dans les limites autorisées par l'isomorphisme, avec la forme hexagonale. Il n'y a donc ici qu'un simple cas de dimorphisme :

1° Pour le sel de thallium une forme monoclinique stable

(1) *Bull. Soc. Min.*, t. VII, p. 139; 1884.

et une forme orthorhombique instable qui ne peut se manifester que dans les mélanges avec le sel de potassium ;

2° Pour les sels de potassium et de rubidium une forme monoclinique instable qui ne peut exister que dans des mélanges où le sel de thallium domine, et une forme orthorhombique limite qui a d'autant plus de tendance à produire, par un croisement ternaire, une forme pseudo-hexagonale, que le sel potassique ou rubidique s'approche davantage de la pureté.

Une semblable interprétation n'est aucunement hypothétique ; elle constate simplement les faits précis fournis par l'observation. On trouve, en effet, lorsqu'on examine au microscope la cristallisation d'une goutte de solution renfermant le mélange des deux sels en proportions diverses, toutes les structures complexes possibles qui forment le passage entre les individus homogènes et biaxes et les individus également homogènes et uniaxes, tous les rayons elliptiques imaginables entre le rayon rectiligne ordinaire et le rayon circulaire. M. Fock affirme, il est vrai, qu'il y a, au point de vue géométrique, deux formes très nettes caractérisées par des différences très appréciables dans la valeur des angles, sans qu'on puisse constater entre elles des formes intermédiaires. Dans les cristaux hexagonaux l'angle $b^1 p$ serait toujours voisin de 125°, malgré la quantité parfois considérable du sel de thallium qu'ils renferment ; dans les cristaux orthorhombiques l'angle $b^{\frac{1}{2}} p$ serait toujours voisin de 128°. On peut ajouter encore que, dans les cristaux orthorhombiques, la pyramide qui domine fait avec la base un angle de 108° 48′ ; or cette pyramide ne se rencontre jamais dans la forme hexagonale. Tout cela peut très bien se comprendre. On n'a pas affaire ici à un mélange de deux formes voisines, comme dans le cas d'un mélange isomorphe, mais bien à une seule et même forme qui existe tantôt à l'état normal, donnant des

individus orthorhombiques parfaitement homogènes, tantôt à l'état anormal formant des empilements plus ou moins réguliers de lames croisées à 60° et aboutissant à des individus pseudo-hexagonaux doués du pouvoir rotatoire. Puisque, dans les cristaux hexagonaux du sel potassique pur et d'un mélange contenant jusqu'à 64 pour 100 du sel thallique, l'angle de la pyramide sur la base est le même, il faut en conclure que les différences angulaires observées entre ceux-ci et les cristaux orthorhombiques ne tiennent point à la quantité relative des deux sels mélangés, mais à la différence de structure qui peut très bien être accompagnée d'un certain déplacement de molécules, d'ailleurs identiques dans les deux cas. On rencontre quelquefois des cristaux d'un mélange dans lesquels les deux structures coexistent; la *fig.* 10 en montre un exemple. L'une des plages est homogène, possède les deux axes normaux de la forme orthorhombique et s'éteint parfaitement; l'autre (A) est formée par un commencement de croisement de lames et donne un rayon elliptiquement polarisé qui ne s'éteint dans aucun azimut; cette plage montre en lumière convergente deux axes plus rapprochés que les axes normaux et à hyperboles irrégulières. Dans de semblables cristaux l'inclinaison sur la base des faces placées sur les arêtes $mm$ devrait être différente de celle des faces placées sur les arêtes $m^1 m^1$ (*fig.* 10); malheureusement ces cristaux sont toujours extrêmement minces et ne comportent pas de mesures très précises et, lorsqu'ils sont gros, ce qui est le cas de l'individu représenté sur la figure, les faces sont très fortement striées et donnent des images excessivement allongées.

En résumé, dans les hyposulfates anhydres de potassium et de rubidium, la forme primitive qui existe dans certaines conditions à l'état normal est orthorhombique, et les cristaux hexagonaux sont le résultat d'un croisement ternaire de lamelles appartenant à cette forme.

### 6. *Métaperiodate de sodium hydraté.*

Ce sel se prépare, comme on sait, en faisant passer un courant de chlore dans une solution d'iodate de soude renfermant de la soude caustique. Il se dépose ainsi du paraperiodate qu'on dissout dans de l'acide nitrique faible; la dissolution, refroidie ou évaporée à une température qui ne doit pas dépasser 30°, donne du métaperiodate à $3H^2O$. Si la quantité d'acide est trop forte ou la température trop élevée, il se dépose toujours du métaperiodate anhydre, que M. Rammelsberg a décrit comme tétragonal et qui est en réalité orthorhombique à structure assez complexe. Les cristaux obtenus dans les conditions que je viens d'indiquer sont des rhomboèdres basés, portant parfois un grand nombre de facettes; ils sont hémimorphes, l'une des bases étant largement développée et l'autre manquant habituellement ou n'existant qu'à l'état de troncature à peine perceptible. Ces cristaux sont durs, brillants, parfaitement transparents, homogènes dans toute leur épaisseur, et présentent avec une grande netteté le phénomène de la polarisation rotatoire; on les trouve souvent accolés suivant la base, les deux individus en position inverse; ils sont, dans ce cas, généralement de rotation contraire et montrent les spirales d'Airy avec une rare perfection.

Je renvoie, du reste, aux Mémoires étendus de M. Groth (1) pour la description des détails cristallographiques et optiques qu'on observe. J'ai examiné un grand nombre de ces cristaux de dimensions diverses, en plaques épaisses ou en lames minces, et je n'y ai jamais observé de phénomènes anormaux : ils sont incontestablement uniaxes. Mais, si, au lieu de cristalliser dans un liquide acide, on dissout le sel dans de l'eau pure, on obtient, par une lente évapora-

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXXXVII, p. 436, 1869; t. CLVII, p. 223; 1876.

tion, des cristaux laiteux, assez gros parfois, ordinairement accolés les uns aux autres, mal formés, à faces courbes et qui ne sont transparents qu'en lames minces. De semblables lames, examinées en lumière parallèle, montrent, sinon toujours, du moins très fréquemment, trois plages distinctes qui, avec la lame sensible, se différencient nettement; en lumière convergente, on voit la croix noire se disloquer dans trois directions différentes. Ici encore, comme dans le quartz, les conditions défavorables de la cristallisation tendent à détruire la régularité de l'empilement des lamelles composantes et à déranger l'équilibre de la forme pseudo-symétrique. Si l'on faisait varier davantage le mode de production de ce sel, si l'on pouvait surtout y introduire des composés isomorphes, il est très probable qu'on parviendrait à obtenir, comme dans les hyposulfates anhydres, la forme primitive qui doit appartenir à l'un des trois derniers systèmes cristallins. Mais on ne connaît jusqu'à présent aucun isomorphe du métaperiodate de soude hydraté, ni du côté de l'acide ni du côté de la base, et sa cristallisation, je l'ai déjà dit, ne se produit que dans un nombre très limité de conditions.

Quoi qu'il en soit, l'existence des plages à structures différentes, de croix noires se disloquant dans plusieurs directions, démontre que les cristaux du métaperiodate de soude ne sont uniaxes qu'en apparence. La constance de leur forme géométrique et de leurs propriétés optiques n'est point un argument en faveur de leur symétrie rhomboédrique; l'hyposulfate de potasse est, en effet, sous ce rapport, infiniment plus remarquable, puisqu'il faut y introduire de notables quantités d'un corps isomorphe pour voir apparaître les signes manifestes de sa pseudo-symétrie.

### Deuxième groupe.

Contrairement à ce que nous avons vu dans le premier groupe, les substances que nous allons examiner main-

tenant sont toutes, quoique hexagonales de forme, de structure complexe et, au point de vue optique, nettement biaxes. On peut dire que le phénomène classique de la polarisation rotatoire, tel qu'il est décrit dans les Traités de Physique, ne s'y rencontre qu'à l'état de rare exception.

Cette particularité, qui distingue le benzile et les trois hyposulfates hydratés, trouve peut-être son explication dans la forme géométrique de ces corps. La présence de faces avec des incidences de 120°, dans deux zones perpendiculaires, donne à ces formes une symétrie presque cubique et permet aux lames de se croiser non seulement dans le plan horizontal, mais encore, et de plusieurs manières, dans les plans verticaux. On a donc là un empilement de lames optiquement dissemblables, puisqu'elles peuvent être perpendiculaires, tantôt à l'axe de plus grande, tantôt à l'axe de plus petite élasticité, et l'image régulière d'un axe optique unique ne peut évidemment se rencontrer que dans des cas très particuliers que la théorie prévoit, mais qui se réalisent difficilement dans la pratique.

### 7. *Benzile.*

J'ai déjà décrit les phénomènes optiques qu'on observe dans les cristaux de benzile (1); les individus homogènes sont excessivement rares, si tant est qu'ils existent. Une plaque taillée suivant la base montre en lumière parallèle un certain nombre de secteurs, généralement six, dont les différentes couleurs deviennent plus vives, par l'introduction d'une lame sensible ; chacun de ces secteurs possède deux axes diversement écartés et diversement orientés par rapport aux côtés de la base hexagonale. Cette division en secteurs est habituellement plus nette à mesure qu'on

(1) *Bull. Soc. Min.*, t. VII, p. 86; 1884.

s'éloigne du centre du cristal, qui est souvent à peu près homogène et presque uniaxe. Lorsqu'on examine la plaque en lumière convergente à un fort grossissement, on s'aperçoit facilement qu'elle n'a pour ainsi dire pas deux points semblables quant aux propriétés optiques; par le moindre mouvement des vis micrométriques de la platine, les hyperboles s'écartent au point de donner des axes faisant entre eux jusqu'à 30° ou se rapprochent de façon à présenter l'image d'un corps uniaxe polarisant circulairement la lumière. On voit, de plus, leur direction changer, tantôt graduellement, tantôt brusquement, et les anneaux passer par toutes sortes de couleurs. C'est bien là l'ensemble des phénomènes qu'on observe dans l'empilement des lames biaxes d'épaisseurs variables et disposées les unes sur les autres dans plusieurs directions.

J'ai voulu profiter de la fusibilité du benzile pour soumettre à l'épreuve de l'expérience la théorie de la trempe développée par M. Klein pour expliquer les phénomènes optiques anormaux et, particulièrement, la présence de deux axes optiques dans des cristaux dont la symétrie n'admettait qu'un axe unique. Le benzile fond à 95° environ; il est donc clair qu'en élevant graduellement la température, la détrempe doit se produire rapidement et les phénomènes anormaux disparaître bientôt. Or ce n'est pas du tout ce que l'on observe. Les plages diversement colorées et les apparences anormales persistent jusqu'au moment précis où la plaque fond tout d'un coup. Lorsque l'élévation de la température a été ménagée, on peut voir une fusion partielle sur les arêtes sans que les couleurs vives qui distinguent les diverses plages soient sensiblement modifiées, il suffit alors de donner une légère secousse au porte-objet pour que la préparation se transforme instantanément en une goutte de liquide n'ayant plus aucune action sur la lumière polarisée. Cette expérience me paraît d'autant plus décisive que les phénomènes anor-

maux que présente le benzile, à part la polarisation rotatoire, ne se distinguent en rien de ceux qu'on observe dans tous les corps pseudo-symétriques; même irrégularité de la croix noire ou des hyperboles, même division en secteurs différents par leurs propriétés optiques, ces différences étant, comme cela se conçoit du reste, plus ou moins accusées suivant la biréfringence plus ou moins grande de la substance. Il eût été, sans doute, très désirable de pouvoir isoler la forme primitive, optiquement biaxe, du benzile, comme on a pu le faire pour les hyposulfates anhydres de potassium et de rubidium et comme on va le faire tout à l'heure pour les hyposulfates hydratés; mais ici, outre la volatilité des dissolvants qu'on est obligé d'employer (éther, alcool) et qui empêchent de varier beaucoup la température de la cristallisation, on se heurte à une difficulté que présentent toutes les substances organiques, autres que les sels proprement dits — l'absence des composés isomorphes. Il m'a donc été impossible de déterminer auquel des systèmes les moins symétriques appartient la forme du benzile.

8. *Hyposulfate hydraté de plomb.*
9. *Hyposulfate hydraté de strontium.*
10. *Hyposulfate hydraté de calcium.*

Ces trois substances sont très intéressantes, car elles forment une série, géométriquement isomorphe, dans laquelle les mêmes anomalies optiques apparaissent avec plus ou moins de netteté. Ces anomalies, très apparentes dans le sel de plomb, de beaucoup le plus biréfringent des trois, sont à peine appréciables dans le sel de calcium, dont la biréfringence est excessivement faible. M. Klocke (1) a le premier appelé l'attention sur les plages qui partagent

(1) *Neues Jahrb. f. Mineralogie*, t. II, p. 97; 1880.

la base des cristaux de l'hyposulfate de plomb en six secteurs plus ou moins réguliers et dans lesquelles on voit des courbes bipolaires au lieu de la croix noire des corps uniaxes. J'ai, de mon côté, observé les mêmes phénomènes (1), et mes observations sont parfaitement d'accord avec celles du savant allemand, sauf en un point qui a ici une importance capitale. M. Klocke qui explique la présence des deux axes optiques dans une substance si parfaitement hexagonale par un phénomène de compression s'exerçant suivant les normales aux faces du prisme, affirme que les axes s'ouvrent *toujours* dans les diverses plages suivant une direction perpendiculaire à l'arête *pm*.

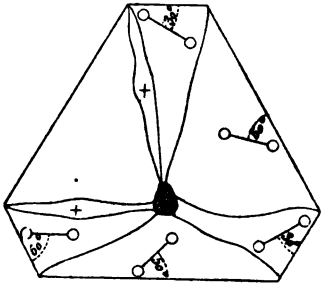
Cela n'est point exact, non pas que je nie la possibilité d'une pareille orientation dans les échantillons examinés par M. Klocke; mais elle est tout à fait exceptionnelle, et la règle générale, ici comme dans tous les cristaux composés de lamelles croisées, est la direction variable d'un individu à un autre, d'une plage à la plage voisine, souvent d'un point à un autre d'une même plage. Il est sans doute difficile de mesurer d'une façon précise la direction des axes dans les cristaux qui ne présentent d'extinctions complètes dans aucun azimut; mais il ne s'agit point de mesures absolues, il suffit de constater les différences parfois très considérables entre des positions relatives.

La *fig.* 1, empruntée à une Note que je citais tout à l'heure, montre un cristal très net et très limpide dans lequel j'ai déterminé quelques-uns des angles que les axes, dans les points où ils sont le plus réguliers, font avec les côtés de la base; on voit combien grandes peuvent être les variations de ces angles. Dans les bandes étroites qui séparent les secteurs et dans lesquelles les lames composant ces secteurs se mélangent, car les couleurs de polarisation propres à chacun d'eux s'y retrouvent en proportions diverses,

(1) *Bull. Soc. Min.*, t. VII, p. 49; 1884.

on voit généralement un seul axe indiqué sur la figure par une petite croix. Mais, je le répète, rien de tout cela n'est constant; on voit dans une même plaque des axes parfaitement réguliers dont l'écartement atteint parfois 40°, des lemniscates sans hyperboles, des croix noires se disloquant plus ou moins, enfin, quoique très rarement,

Fig. 1.



des croix noires parfaitement fixes, telles qu'elles existent dans les substances incontestablement uniaxes. Pour ma part et après avoir examiné un nombre considérable d'individus, je n'ai jamais rencontré un cristal, du moins dans le sel de plomb, présentant une structure homogène et agissant uniformément sur la lumière polarisée.

On peut même se demander comment cette structure manifestement complexe a pu échapper à M. Pape qui a découvert dans ces sels la polarisation rotatoire, et comment il a pu arriver à un angle constant de rotation dans des cristaux à ce point hétérogènes. Il est vrai qu'en examinant attentivement ses chiffres (1) on y trouve des variations qui paraissent inexplicables, étant donnés la perfection des instruments employés et le soin apporté aux observations. Et chose curieuse, dans cette série de substances absolument isomorphes, les variations sont d'au-

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXXXIX, p. 229; 1870.

tant moindres que la biréfringence est plus faible et le pouvoir rotatoire plus petit. Pour le sel de plomb, l'écart entre les chiffres extrêmes est de plus de 30′; pour le sel de calcium, il est de 9′; pour le sel de strontium, il n'est plus que de 3′ malgré son très faible pouvoir rotatoire (1°64′). De nombreuses données, publiées plus récemment par M. Bodlaender (1), conduisent à d'autres conclusions et sont à ce point de vue encore plus intéressantes. Il a constaté pour le sel de strontium d'énormes variations du pouvoir rotatoire (0°12′-3°73′), tandis que pour le sel de plomb il a retrouvé le chiffre de M. Pape avec des variations identiques, sauf pourtant dans un cas où le pouvoir rotatoire s'est trouvé réduit à 1°35′ (au lieu de 6°33′). Pour faire rentrer ces singulières exceptions dans les théories classiques, M. Bodlaender admet que dans le cas où la polarisation rotatoire est exceptionnellement faible, les cristaux sont formés par la superposition de deux individus à rotations inverses, et il en donne pour preuve qu'en usant un des côtés de la plaque, on augmente son pouvoir rotatoire. Cette explication ingénieuse se heurte malheureusement contre une grave objection : la superposition d'une lame dextrogyre et d'une lame lévogyre doit produire les spirales d'Airy, et M. Bodlaender a soin de nous dire qu'il n'en a vu aucune trace. Il attribue, il est vrai, cette absence d'un phénomène si caractéristique au très faible pouvoir rotatoire des deux sels, mais une pareille supposition est contraire à l'observation, car les spirales apparaissent très nettement lorsqu'on superpose deux lames même assez minces, taillées dans les cristaux d'hyposulfate de plomb de rotations contraires. L'augmentation du pouvoir rotatoire, qui n'est d'ailleurs pas con-

(1) *Ueber das optische Drehungvermögen isomorpher Mischungen aus den Dithionaten des Bleis und des Strontiums.* Inaugural Dissertation, Breslau, 1882.

stante, par l'usure des plaques ne prouve ici qu'une chose, c'est que les cristaux composés de lamelles croisées ont des tranches dans lesquelles la polarisation rotatoire n'existe pas, soit parce que le croisement n'a pas lieu, soit qu'il se fasse non plus à 60°, mais à 90°, comme nous le verrons tout à l'heure. C'est là du reste ce que nous avons vu déjà pour le quartz et ce que nous verrons dans un grand nombre de corps que nous aurons à étudier. Ce qui est infiniment plus certain que l'explication proposée par M. Bodlaender, ce sont les variations du pouvoir rotatoire qu'il a lui-même observées et les divergences considérables qui existent entre ses chiffres et ceux de M. Pape ; ces divergences et ces variations sont très naturelles et pouvaient être prévues, étant données la pseudosymétrie et la structure complexe des hyposulfates hydratés, dans lesquels on obtient presque toujours un rayon elliptique et non un rayon circulaire, comme la théorie l'exige.

Tout concourt donc à démontrer que ces trois hyposulfates, comme les deux hyposulfates anhydres, sont le résultat d'un croisement de lamelles biaxes ; la démonstration serait évidemment complète si l'on parvenait à déterminer d'une manière certaine la forme primitive de ces lamelles. De nombreux essais de cristallisation à des températures très diverses et de mélanges en différentes proportions soit des trois hyposulfates entre eux, soit de chacun d'eux avec des corps étrangers, m'ont toujours donné des résultats négatifs ; les cristaux qu'on obtient sont pseudo-hexagonaux, géométriquement et optiquement identiques à ceux que je viens de décrire. Il est pourtant possible, comme on va le voir, de résoudre la question d'une façon très satisfaisante.

Il existe, en effet, un hyposulfate de baryum à $4H^2O$ qu'on obtient en assez gros cristaux lorsqu'on évapore une solution d'hyposulfate ordinaire à $2H^2O$ à une température qui ne doit pas dépasser 6°. Ce sel, découvert depuis

longtemps par Heeren (1), qui l'avait cru orthorhombique, a été mesuré par M. Marignac (2), qui lui a reconnu la symétrie clinorhombique avec les éléments suivants :

$$a : b\,c : = 0{,}9230 : 1 : 0{,}8190\ (3); \qquad \gamma = 85°44'.$$

Formes observées :

$$h^1(100)\,p(001)\,m(110)\,o^1(\bar{1}01)\,e^1(011)\,d^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)\,b^{\frac{1}{2}}(111)\,b^1(112).$$

On ne trouve en général que la combinaison $m$, $b^{\frac{1}{2}}$, $d^{\frac{1}{2}}$; les autres faces ne se rencontrent que très exceptionnellement.

J'ai déjà fait remarquer (4) qu'en prenant $m$ pour $h^3$ (120) le prisme primitif était de 117°20′, par conséquent voisin de 120°; que, d'autre part, en choisissant pour octaèdre fondamental les faces $b^1$ de M. Marignac, on avait pour l'inclinaison de l'arête $d^{\frac{1}{2}}d^{\frac{1}{2}}$ sur l'arête $mm$ ou de $o^1$ sur $h^1$ un angle de 118°5′, également voisin de 120°.

En supposant le cristal formé de faces $m$ et $d^{\frac{1}{2}}$ et en le projetant sur son plan de symétrie, on obtient ainsi des lames de 118°5′ avec $mg^1 = 121°20'$ et $d^{\frac{1}{2}}g^1 = 116°26'$ (*fig.* 2). De pareilles lames peuvent évidemment former des groupements ternaires simulant la symétrie hexagonale (*fig.* 3). Il est certain pourtant que la différence entre les deux angles $mg^1$ et $d^{\frac{1}{2}}g^1$ dépasse la limite de tolérance qu'on doit admettre dans les substances pseudo-symétriques ou dans les substances isomorphes susceptibles de cristalliser ensemble, quoique chacun de ces angles ne s'éloigne pas plus de l'angle type de 120° que la

(1) *Pogg. Ann.*, t. VII, p. 175.

(2) *Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques.* Genève, 1855.

(3) $a$, axe vertical; $b$, axe incliné; $c$, axe horizontal.

(4) *Bull. de la Soc. Min.*, t. VIII, p. 78; 1885.

plupart des substances isomorphes entre elles. Mais c'est vraisemblablement à cause de cette différence relativement considérable que l'hyposulfate de baryte conserve sa symétrie réelle et ne devient pas pseudosymétrique comme

Fig. 2.

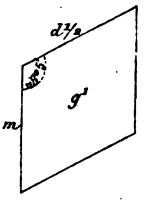
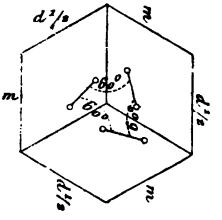



Fig. 3.




les trois autres hyposulfates. On voit ainsi que la structure des hyposulfates pseudo-hexagonaux s'explique géométriquement d'une façon très simple, en partant de la forme clinorhombique de l'hyposulfate de baryte, à $4H^2O$.

Cette explication, j'en conviens, a un caractère trop théorique et montre simplement que les choses *peuvent* se passer ainsi; aussi me suis-je préoccupé de rechercher expérimentalement si c'est réellement ainsi qu'elles se passent. Le problème se réduit à obtenir l'un des hyposulfates pseudo-hexagonaux sous la forme clinorhombique ou l'hyposulfate de baryte sous la forme pseudo-hexagonale; on arrive à ce double résultat sans trop de difficultés. L'hyposulfate de plomb étant extrêmement soluble, il faut y ajouter une très faible quantité de sel de baryte, $\frac{1}{6}$ par exemple, et cristalliser par évaporation dans le vide entre les limites très précises de $-2°$ et $+5°$; on obtient ainsi des cristaux clinorhombiques homogènes, en tous points semblables au sel de baryte pur et qui renferment une quantité plus ou moins considérable du sel de plomb. Le temps extrêmement variable de l'hiver dernier ne m'a pas permis de pousser l'expérience très loin, mais j'ai eu deux

dépôts de très beaux cristaux dont j'ai fait l'analyse: le premier contenait 6 pour 100, le second 14,8 pour 100 de $S^2O^6Pb, 4H^2O$; on pourrait certainement dans des conditions meilleures avoir des mélanges beaucoup plus riches en sel de plomb. Les propriétés optiques de ces mélanges sont à peu de chose près identiques à celles de l'hyposulfate de baryte pur, sauf l'écartement des axes qui est un peu plus grand (de 2° à 4°). Le sel de plomb peut donc prendre facilement la forme clinorhombique à laquelle se réduit très simplement, comme nous l'avons vu, sa forme pseudo-hexagonale.

La transformation inverse est également assez facile. J'ai opéré sur un mélange de sel de chaux et de sel de baryte qui offre un intérêt particulier, les volumes moléculaires de ces deux composés, bien semblables pourtant par leur structure chimique, présentant un écart exceptionnellement considérable (1). Ici la cristallisation entre — 2° et + 5° est moins nette, et l'on n'a, en général, que de petites tables de $2^{mm}$ à $3^{mm}$ de diamètre, formées de couches successives qui se sont déposées les unes sur les autres (*Pl. I, fig.* 11); mais cette disposition particulière, qu'on étudie très bien au microscope à un faible grossissement, est singulièrement instructive. Le sel de chaux, le moins soluble des deux, se dépose le premier; il est isotrope en lumière parallèle et montre des axes très rapprochés en lumière convergente, les axes ayant d'ailleurs une même direction dans toutes les parties du cristal (elles sont indiquées en noir sur la figure). Dans le sel de chaux pur, on observe une croix noire se disloquant légèrement et le plus souvent six secteurs diversement éclairés. Par-dessus cette première couche s'en dépose une autre teintée en gris sur la figure, qui ne s'éteint que très incomplètement en lumière parallèle et présente six secteurs à axes rappro-

(1) Sel de Ba = 141,5; sel de Ca = 126.

chés ayant des directions variables. Le dernier dépôt (A), de contour également hexagonal, donne de vives couleurs de polarisation et les axes n'y sont plus visibles : c'est le sel de baryte qui apparaît avec ses propriétés optiques.

Dans l'hyposulfate de baryte à $4H^2O$, le plan des axes optiques est en effet perpendiculaire au plan de symétrie, faisant avec l'arête $mg^1$ un angle de 45°; la bissectrice aiguë, positive, est normale à $g^1$ (*fig.* 4). La substance est du reste à la limite des corps positifs et négatifs, car on a $2V = 87°20'$ rouge et $89°42'$ vert. On voit ainsi qu'à travers la face $g^1$, qui est la face pseudo-hexagonale A de la *fig.* 11 (*Pl. I*), les axes optiques ne peuvent être vus dans l'air.

Fig. 4.

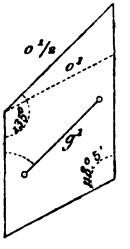
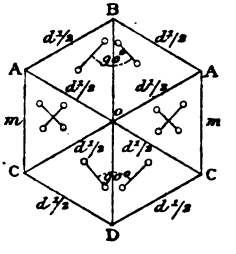



Fig. 5.




Il reste maintenant à expliquer un phénomène qui paraît fort embarrassant au premier abord : quelques-uns des cristaux, comme je l'ai dit, sont uniaxes ou à peu près *sans aucune trace de polarisation rotatoire;* plus fréquemment encore on trouve des cristaux présentant des plages très approximativement uniaxes, dans lesquelles la polarisation rotatoire fait également défaut. Or on sait que, pour produire un axe unique sans polarisation rotatoire avec des lamelles biaxes, il faut que le croisement se fasse à 90°; que, d'autre part, pour avoir une image uniaxe douée de cette polarisation, il est nécessaire de croiser les lames soit à 60° si le contour est hexagonal, soit à 45° si le con-

tour est quadratique. Comment obtenir ce double résultat avec les mêmes lames clinorhombiques? Rien n'est plus facile étant données les propriétés optiques que nous venons de voir dans l'hyposulfate de baryte à $4H^2O$, et notamment la position du plan des axes faisant un angle de 45° avec l'arête $mg^1$. On remarque de suite que deux sortes de croisements sont possibles :

1° Quatre individus ACOB, ACDO, BOC'A', OA'C'D (*fig.* 5) se groupent de façon à produire un contour hexagonal. Dans un pareil groupement les axes optiques se croisent à angle droit, comme le montre la figure, dans les deux plages triangulaires du milieu.

2° Trois individus se disposent de manière à produire une lame hexagonale (*fig.* 3). Dans ce cas, les axes optiques font entre eux, comme il est facile de le voir, des angles de 60°.

Ces deux combinaisons coexistent probablement dans un même individu, puisqu'on trouve la plupart du temps dans les cristaux un mélange de plages simplement uniaxes et de plages douées du pouvoir rotatoire. Il est même probable qu'elles *se superposent*, la combinaison 1° dominant dans le mélange, ce qui expliquerait très bien le faible pouvoir rotatoire constaté dans les hyposulfates et la présence à peu près constante de *six* secteurs à propriétés optiques variables. Quoi qu'il en soit de ce point particulier, la pseudo-symétrie et la forme primitive réelle des hyposulfates de plomb, de calcium et de strontium, ne laissent de place à aucun doute. Ces substances sont clinorhombiques et la polarisation rotatoire y est produite accidentellement par une certaine espèce de croisement des couches successives d'accroissement.

### B. Substances quadratiques.

Comme dans les substances hexagonales, on trouve ici de curieuses analogies géométriques que je résume dans le Tableau suivant :

| Substances. | $b^x p$. | Symboles des faces. | $a^x p$. | Symboles des faces. | Clivage |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Sulfate de strychnine..... | 101.40′ | $b^{\frac{1}{7}}$ | » | » | $p$ |
| | 118.26 | $b^{\frac{3}{8}}$ | » | » | |
| | 125.49 | $b^{\frac{1}{2}}$ | » | » | |
| | 160.53 | $b^{\frac{5}{4}}$ | » | » | |
| 2. Diacétylphénolphtaléine.... | 117.29 | $b^{\frac{3}{8}}$ | » | » | $m$ |
| 3. Carbonate de guanidine.... | 109.33 | $b^{\frac{1}{4}}$ | » | » | $p$ |
| | 125.30 | $b^{\frac{1}{2}}$ | » | » | |
| 4. Sulfate d'éthylène diamine.. | 108.30 | $b^{\frac{1}{4}}$ | 103.19′ | $a^{\frac{1}{4}}$ | $p$ |
| | 123.48 | $b^{\frac{1}{2}}$ | 115.20 | $a^{\frac{1}{2}}$ | |

On voit que toutes ces formes se déduisent d'un octaèdre primitif dont l'inclinaison sur la base oscille entre 125°49′ et 128°49′, c'est-à-dire entre des limites qui se rencontrent fréquemment dans les substances isomorphes les plus voisines. On remarquera de plus que le rapport de l'axe horizontal à l'axe vertical varie de 1 : 0,979 à 1 : 1,056, qu'il est par conséquent sensiblement égal à 1 : 1, caractéristique de la symétrie cubique. Seule la diacétylphénolphtaléine s'écarte un peu du type commun à toutes ces substances ; ses formes sont généralement très simples, de petits prismes sans aucune troncature aux angles ou aux arêtes ; l'octaèdre primitif ne s'y rencontre jamais, enfin le clivage est prismatique, non basique.

Aucune de ces substances ne possède de formes hémiédriques.

### 1. *Sulfate de strychnine.*

C'est, par ordre de date, la première substance quadratique dans laquelle la polarisation rotatoire ait été constatée (1) ; elle présente cette particularité intéressante

(1) Des Cloizeaux, *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 909.

que, seule parmi toutes les substances jusqu'ici connues, elle tourne le plan de polarisation, et toujours dans le sens lévogyre, tant à l'état de cristaux qu'en solution. Depuis la publication du Mémoire de M. Des Cloizeaux, on ne s'est guère occupé du sulfate de strychnine, et ses propriétés optiques ont été consignées sans discussion dans tous les Traités de Physique et de Chimie.

Ces phénomènes sont pourtant fort complexes et résultent, comme je l'ai montré récemment, d'un croisement généralement peu régulier de lamelles biaxes (1).

Le sulfate de strychnine possède, on le sait, deux hydratations différentes. Avec $6H^2O$, il est quadratique, avec $5H^2O$, il a été décrit comme orthorhombique par M. Schabus, mais il est en réalité monoclinique, ainsi que l'ont démontré MM. Des Cloizeaux et Rammelsberg. Entre ces deux formes de symétries si différentes, l'analogie géométrique est manifeste à première vue (2). Dans la forme quadratique, l'angle latéral des faces de l'octaèdre dominant $b^{\frac{1}{7}}$ est de 155°54′ ; dans la forme clinorhombique, les angles $pa^2$ et $g^{\frac{3}{2}}\,g^{\frac{3}{2}}$ sont respectivement de 154°20′ et 155°3′. De plus, les cristaux clinorhombiques, qui se présentent toujours sous forme d'aiguilles allongées parallèlement à l'axe horizontal et aplaties suivant $h^1$, portant une

(1) *Bull. Soc. Min.*, t. VII, p. 10; 1884.

(2) Je prends ici l'orientation telle qu'elle est donnée par Rammelsberg, mais une orientation plus rationnelle doit être choisie. Il faut prendre $a^2$ pour $p$, ce qui a l'avantage de donner à l'inclinaison des axes un angle s'écartant moins de 90° et un rapport axial voisin de celui du cube. On a en effet ainsi : $a:b:c = 0{,}908:1:1{,}095$ avec $ph^1 = 81°38'$, et la face $x = (d^{\frac{1}{4}}, b^{\frac{1}{6}}, g^1)$, devient $b^{\frac{1}{2}}$; dans la forme quadratique du sel à $6H^2O$ on a $0{,}979:1:1$. Il est vrai que, dans cette orientation, la face octaédrique, qui est hémièdre, se trouve non plus à *gauche*, mais à *droite* du cristal, ce qui détruit la relation avec le sens du pouvoir rotatoire; mais cette relation, comme on le verra plus loin, n'a aucune importance, du moins pour ce qui regarde la polarisation rotatoire des cristaux.

troncature $x = (d^{\frac{1}{4}}\, b^{\frac{1}{6}}\, g^{1})$ souvent développée au point de faire disparaître complètement les faces du prisme situées à gauche (*fig.* 6, 7); or l'angle plan compris entre les arêtes $xh^{1}$ et $h^{1}p$ est de 46° 4′, c'est-à-dire à peu

Fig. 6.

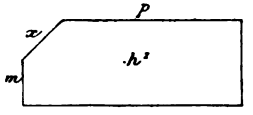
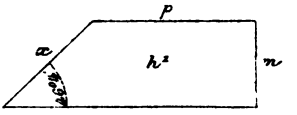
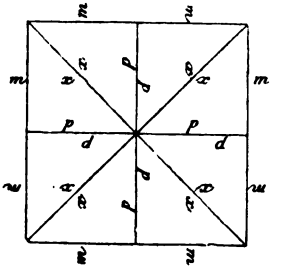



Fig. 7.




de chose près la moitié d'un angle droit, de telle sorte que, en supposant ces cristaux groupés comme l'indique la *fig.* 8, on obtient une forme très approximativement

Fig. 8.




quadratique avec des incidences correspondant à 51′ près à celles du sulfate à $6H^{2}O$.

Un pareil groupement n'est d'ailleurs pas une simple possibilité géométrique, et il est facile de le produire artificiellement. M. Lextreit (¹) a montré qu'en cristallisant une solution aqueuse au-dessous de 50°, on obtenait toujours l'hydrate clinorhombique à $5H^{2}O$; on arrive à ce même hydrate en chauffant avec précaution le sel à $6H^{2}O$. Si l'opération a été bien conduite, les cristaux restent par-

(¹) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 5ᵉ série, t. VI, p. 259; 1882.

faitement transparents et leur forme extérieure ne change pas, mais le microscope permet de constater que des modifications profondes se sont produites dans la structure intime de la substance. Au lieu d'un champ d'un gris bleuâtre ne s'éteignant dans aucun azimut, on voit apparaître des stries perpendiculaires aux côtés (*fig.* 9) limitant des plages vivement colorées et s'éteignant très bien dans certaines directions; ces stries et ces plages avancent progressivement vers le centre, et l'on finit par avoir la *fig.* 10; on n'a plus alors, en lumière convergente, aucune espèce d'axes optiques, on n'a plus que de vagues hyperboles balayant le champ du microscope lorsqu'on fait tourner la préparation. Arrivé à ce point, le sel à $6H^2O$ est complètement transformé en hydrate à $5H^2O$ dans lequel, en effet, les axes ne sont pas visibles à travers $h^1$, la bissectrice faisant avec la normale à cette face un angle de $57°17'$. Mais cette transformation n'est que passagère, car il suffit d'abandonner la plaque pendant quelques heures à l'air libre pour la voir reprendre la molécule d'eau perdue et revenir petit à petit aux propriétés optiques du sel quadratique. Ce qui prouve que c'est bien la perte de l'eau qui produit ici les modifications de structure, c'est qu'une plaque noyée dans du baume de Canada et chauffée à la même température n'éprouve aucun changement. C'est là, on le voit, un phénomène tout à fait analogue à celui que M. Mallard a constaté dans la heulandite : le cristal se comporte comme une sorte d'éponge, et l'eau peut être absorbée ou abandonnée sans que la forme extérieure change.

Ces analogies géométriques constatées, je reviens aux cristaux quadratiques à $6H^2O$ dans lesquels M. Des Cloizeaux a découvert la polarisation rotatoire. Ces cristaux présentent deux types distincts : les uns, ceux qu'on obtient au-dessus de 20°, sont des octaèdres allongés dans le sens de l'axe vertical avec une base peu développée, les

autres, cristallisés à une température plus basse, sont des tables carrées plus ou moins épaisses. Dans les premiers, lorsqu'ils atteignent une certaine épaisseur, $0^{cm},5$ par exemple, on observe des phénomènes optiques qui rappellent, en effet, beaucoup ceux du quartz, mais la croix noire ne disparaît jamais au centre, se disloque toujours

Fig. 9.

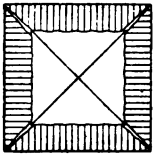
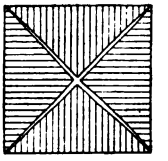


Fig. 10.



un peu; en lumière parallèle, la plaque ne s'éteint pas complètement, même avec des rayons monochromatiques. Dans les lames de clivage qu'on extrait de ces cristaux, la dislocation de la croix est plus apparente, et l'on aperçoit quelquefois les quatre plages très caractéristiques qui se rencontrent dans tous les cristaux du second type sans exception. Ces plages dans les cristaux tabulaires sont situées comme le montre la *fig.* 11; elles agissent peu sur

Fig. 11.

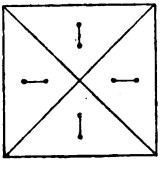


Fig. 12.

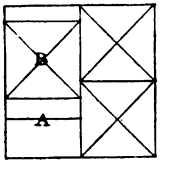
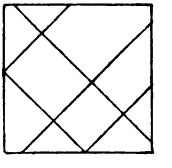



Fig. 13.



la lumière polarisée, sont d'un gris bleuâtre plus ou moins foncé et, dans chacune d'elles, on voit en lumière convergente deux axes, tantôt à peu près perpendiculaires, plus rarement à peu près parallèles aux côtés du carré; leur écartement dans l'air est très variable et atteint quelquefois 30°. Dans certains cas, la structure est plus complexe (*fig.* 12) : ce sont quatre individus comme celui de la

*fig.* 11, dans chacun desquels les courbes bipolaires sont disposées comme dans les cristaux simples; d'autres fois, il n'existe que deux plages (A, *fig.* 12) ou cinq plages comme en B; la structure peut être plus complexe encore, donnant l'aspect d'un damier (*fig.* 13). De même que dans les cristaux du premier type, il n'y a, bien entendu, aucune extinction pour aucune couleur. Dans les uns comme dans les autres, le rayon qui émerge est *elliptiquement polarisé*.

Si, au lieu de cristaux épais, on examine des lames très minces, telles qu'on les obtient, par exemple, en cristallisant une goutte de la solution sur un porte-objet, les phénomènes qu'on observe sont un peu différents. Parmi les cristaux qui se déposent, il en est qui paraissent parfaitement homogènes, isotropes, par conséquent optiquement uniaxe, d'autres montrent les quatre plages distinctes, ne s'éteignant dans aucun azimut, et sont par conséquent optiquement pseudo-uniaxes et géométriquement pseudo-symétriques. Ce double aspect des cristaux peut s'expliquer de deux façons différentes : ou bien le sulfate de strychnine à $6H^2O$ est dimorphe avec une forme quadratique et une forme pseudo-symétrique de symétrie inférieure, n'existant pas à l'état isolé et se rencontrant toujours à l'état d'empilement de lamelles croisées à 45°, ou bien la forme quadratique optiquement uniaxe et douée du pouvoir rotatoire est elle-même le résultat d'un croisement à 90° des lames, appartenant à la forme moins stable, qui réalise les piles de micas de Norremberg. L'étude des corps isomorphes, si utile dans ces sortes de recherches, va nous permettre de choisir entre ces deux explications, en apparence également admissibles.

J'ai préparé deux sels de strychnine qui n'avaient pas encore été décrits, le séléniate et le chromate neutres. Le premier est moins soluble que le sulfate, et il faut cristalliser par évaporation très lente si l'on veut avoir des cris-

taux d'une certaine dimension; comme le sulfate, il présente deux degrés d'hydratation, des cristaux aciculaires avec $5H^2O$ et des tables carrées avec $6H^2O$, mais la température limite entre les deux hydrates est notablement inférieure à celle observée pour le sulfate et se trouve dans les environs de 25°.

Lorsqu'on place une des petites tables carrées sur le porte-objet et qu'on l'essuie rapidement avec du papier de soie, on voit en lumière parallèle des couleurs de polarisation très vives, et des stries d'une extrême finesse dont le plus grand nombre est parallèle aux diagonales, et dont quelques-unes sont parallèles aux côtés du carré, traversant toute la plaque (*fig.* 14). Le cristal paraît,

Fig. 14.

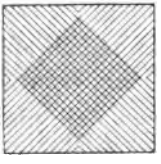


Fig. 15.

d'ailleurs, très homogène, car toutes ses parties s'éteignent complètement et simultanément lorsque l'un des côtés du carré est placé suivant le plan de polarisation. En lumière convergente, on aperçoit deux axes très écartés à hyperboles irrégulières, situés parallèlement à deux des côtés du carré; les phènomènes optiques sont donc tout autres que ceux qu'on observe dans le sulfate. Mais cet aspect ne dure que quelques heures si la plaque est noyée dans du baume de Canada, à peine quelques minutes si elle est laissée à l'air libre. Des bandes noires apparaissent sur les côtés, elles s'élargissent rapidement et régulièrement, laissant entre elles, tantôt un carré, tantôt un octogone (*fig.* 15). Si la préparation est dans du baume et, par conséquent, la transformation plus

lente, la progression des bandes noires est moins régulière; les plages éteintes se forment quelquefois dans les coins et avancent assez irrégulièrement suivant les stries diagonales. Quand elles ont envahi tout le cristal, les stries ont disparu, la lame est devenue isotrope et le cristal parfaitement uniaxe. C'est le phénomène décrit par M. Mallard dans la boracite (¹), à cela près, qu'ici ce n'est pas l'élévation de température, mais la disparition des dernières traces d'eaux-mères qui détermine le changement de structure. En effet, les cristaux se conservent très longtemps intacts, lorsqu'ils sont plongés dans la solution dans laquelle ils se sont produits, malgré les variations relativement considérables de température; ils se transforment pourtant à la longue, même dans ces conditions, deviennent alors troubles et acquièrent un éclat nacré. En chauffant avec précaution les cristaux ainsi transformés jusque vers 35°, ils se déshydratent partiellement, comme les cristaux du sulfate, redeviennent biréfringents et présentent les phénomènes que j'ai décrits (*fig.* 9, 10). Le séléniate de strychnine éprouve donc une double modification : une modification physique et une modification chimique sans changer sa forme extérieure et son apparente homogénéité; ce sont là des faits singulièrement instructifs et qui jettent un jour nouveau sur la structure si complexe de ces sels. Le dimorphisme, qui est douteux dans le sulfate, est ici manifeste, et le passage d'une forme à l'autre se fait sous nos yeux avec une évidence qui semble ne rien laisser à désirer; d'autre part, le croisement de lamelles qu'on soupçonne dans le sulfate, par analogie avec les faits connus dans d'autres substances, est ici directement démontré dans la forme pseudo-symétrique par les stries qui traversent les cristaux, et les axes écartés à hyperboles déformées. Mais, à côté de ces

(¹) *Bull. Soc. Min.*, t. V, p. 314; 1882.

analogies incontestables, il existe des différences qui ne sont pas moins intéressantes.

Dans le séléniate, la forme la moins symétrique est essentiellement instable, et les lamelles biaxes sont empilées de telle façon qu'elles n'empêchent pas l'extinction parfaite dans toutes les parties du solide complexe; la position qu'elles occupent les unes par rapport aux autres ne peut donc être que parallèle ou perpendiculaire. La déformation des hyperboles et les irrégularités des courbes isochromatiques montrent clairement que les sections principales des lames ne sont pas toutes placées dans la même direction; elles font par conséquent entre elles des angles de 90°, et, comme la substance présente deux axes très écartés, il faut admettre que le croisement n'est pas régulier, que le nombre de lames est beaucoup plus grand suivant l'une des deux directions.

Dans le sulfate, les deux formes paraissent posséder une stabilité à peu près égale et entrent probablement toutes deux, en proportions diverses, dans la composition des cristaux qu'on observe. Les individus à symétrie inférieure y sont groupés d'une façon différente; ils forment des plages optiquement distinctes qui transforment le rayon rectiligne en rayon plus ou moins elliptique. Ce croisement doit donc avoir lieu ici non plus à 90°, mais à 45°. D'autre part, l'apparence sensiblement uniaxe, du moins dans un certain nombre de cristaux, et la forme à peu de chose près normale des hyperboles et des anneaux colorés indiquent que le mélange des lames biaxes est intime, leur superposition régulière et leur nombre à peu près identique dans toutes les directions du croisement.

On peut supposer sans doute qu'au lieu d'une forme nouvelle, plus symétrique, il n'y a, dans les cristaux transformés du séléniate et les lames uniaxes du sulfate, qu'un croisement à angle droit des lamelles biaxes, plus régulier que celui qu'on constate dans les cristaux du sé-

léniate examinés au sein de leur eau-mère, qu'il n'y a, en d'autres termes, pour ces deux sels qu'une seule et même forme à deux axes optiques, dont les individus peuvent se croiser, tantôt très régulièrement, tantôt plus ou moins irrégulièrement, soit à 90°, soit à 45°. Mais, outre qu'une pareille supposition serait tout à fait gratuite et invérifiable, les cristaux du séléniate, une fois devenus uniaxes, ne présentant aucune anomalie optique, un autre isomorphe, le chromate, nous démontre qu'elle serait inexacte. Le chromate neutre de strychnine est un sel extrêmement peu soluble, moins encore que la strychnine pure qui exige environ 6000 parties d'eau pour se dissoudre; il est donc peu propre aux recherches optiques. Pourtant ses cristaux, presque microscopiques, sont très nets et ont la forme de petites tables carrées, quelle que soit la température à laquelle ils se forment. Vus à travers la base en lumière parallèle, ils sont absolument monoréfringents et en lumière convergente uniaxes; ils appartiennent, par conséquent, incontestablement à la symétrie quadratique. Le chromate se distingue donc des deux sels précédents en ce qu'il n'a qu'un seul degré d'hydratation et n'est point dimorphe, ou du moins que sa seconde forme est tellement instable, qu'elle ne se produit jamais dans les conditions ordinaires de la cristallisation.

Ces trois substances forment ainsi une série naturelle, dans laquelle les analogies, aussi bien que les dissemblances, servent à interpréter d'une façon très simple les anomalies optiques qu'on rencontre dans le sulfate et, spécialement, son pouvoir rotatoire. Cette interprétation est basée sur le dimorphisme de ce sel et sur l'existence d'une modification biaxe, si nettement visible dans le séléniate. Le dimorphisme a ici une manière d'être particulière; la forme la moins symétrique n'existe pas à l'état isolé, individualisé: elle se présente toujours comme un assemblage de lames remplissant le moule de la forme à

symétrie supérieure. C'est là précisément ce qui explique les phénomènes observés : car on sait que, en croisant un nombre quelconque de lames biaxes à 90°, on déforme les lemniscates et les hyperboles, et, en les croisant à 45°, on obtient toutes les variétés de rayons elliptiques.

Il reste encore, il est vrai, à connaître exactement la forme géométrique propre aux lames biaxes et à montrer que cette forme permet ce double croisement dans l'intérieur d'un cristal quadratique; c'est là un problème délicat, puisque nous ne pouvons avoir aucune donnée goniométrique. Mais les hypothèses sont enfermées ici dans des limites très précises, car la forme cherchée doit satisfaire à la condition d'avoir des angles droits et des angles de 45°. Or, il se trouve justement que la forme clinorhombique du sel à $5H^2O$ satisfait, comme je l'ai dit tout à l'heure, à ces deux conditions. Les cristaux peuvent, en effet, se superposer parallèlement et perpendiculairement, comme cela arrive lorsqu'on chauffe le sel à $6H^2O$ ou bien à 45° et former des solides pseudoquadratiques (*fig.* 8, 9, 10). On rencontre là, sans doute, la difficulté d'admettre une forme cristalline, identique pour deux hydratations différentes d'un même sel; mais, outre que ce fait n'a par lui-même rien qui soit extraordinaire et qu'on en connaît plusieurs exemples, celui notamment du chromate de soude à $2H^2O$ et du sulfate de soude anhydre que j'ai signalé, il y a quelques années (1), il semble tout naturel dans le cas dont il s'agit. Le poids très considérable de la molécule de strychnine réduit la différence entre les deux hydrates à une quantité d'eau insignifiante, — 2,3 pour 100 pour le sulfate, 2,1 pour 100 pour le séléniate — et encore cette eau, nous l'avons vu, ne joue-t-elle qu'un rôle secondaire, puisqu'elle peut abandonner la substance et y rentrer sans détruire le réseau cris-

(1) *Bull. Soc. Min.*, t. II, p. 177; 1879.

tallin. Il n'est, du reste, nullement nécessaire de supposer ces deux formes identiques; on peut admettre qu'elles sont simplement très voisines, comme le sont, par exemple, les formes de l'orthose et de l'albite, des bichromates de potasse et d'ammoniaque. Il serait très intéressant d'examiner le tellurate de strychnine; car, à mesure que le poids moléculaire augmente, la forme de la symétrie réelle tend à s'individualiser de plus en plus et à perdre la faculté de produire par une superposition régulière de lamelles une forme pseudo-symétrique. C'est ce que l'on voit dans les hyposulfates anhydres, les hyposulfates hydratés, sauf le sel de baryte ; mais son hydrate normal a deux molécules de moins que tous les autres membres de la série (1) : c'est ce que l'on voit enfin dans les deux sels actuellement connus de strychnine.

Malheureusement, l'acide tellurique est un acide extrêmement faible n'ayant que peu de tendance à s'unir aux bases; sa solubilité est fort différente de celle de la strychnine, ce qui rend la combinaison difficile. Toutes mes tentatives pour obtenir un sel neutre ont échoué; il est vrai que je n'ai opéré que sur $3^{gr}$ ou $4^{gr}$ de matière.

Quoi qu'il en soit, il demeure parfaitement établi :

1° Que les cristaux du sulfate de strychnine sont, tantôt homogènes et uniaxes sans aucune trace de polarisation rotatoire, tantôt composés de quatre plages ne s'éteignant qu'incomplètement, même en lumière monochromatique, dans tous les azimuts, et présentant deux axes plus ou moins rapprochés;

2° Que le chromate de strychnine est quadratique, sans aucune anomalie et sans polarisation rotatoire;

3° Que le séléniate de strychnine n'est quadratique que lorsqu'il a éprouvé, au sortir de l'eau-mère, une transformation moléculaire. Sa première forme est opti-

(1) *Voir* la dernière partie de ce travail: *Conclusions*, 7.

quement biaxe, à axes très écartés, possédant des anomalies fort semblables à celles qu'on rencontre dans le prussiate jaune de potasse, et n'offrant rien qui ressemble à la polarisation rotatoire.

Cet ensemble de faits me semble démontrer de la façon la plus évidente, et en dehors de toute hypothèse, qu'on a affaire là à un croisement de lamelles biaxes. La forme primitive de ces lamelles n'est pas déterminée avec une suffisante précision, et des recherches ultérieures sont nécessaires ; ce qui est certain, c'est que c'est à leur empilement régulier qu'est dû le pouvoir rotatoire du sulfate de strychnine.

### 2. *Diacétylphénolphtaléine.*

Je dois à l'obligeance du regretté Henninger une trentaine de grammes de cette substance décrite par Baeyer et dont la préparation est assez laborieuse. C'est un corps insoluble dans l'eau, peu soluble à chaud et extrêmement peu soluble à froid dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther; ce sont là de très mauvaises conditions pour la cristallisation et l'on n'obtient que de tout petits cristaux difficiles à tailler, à cause de leur facile clivage prismatique. M. Bodewig (1), qui les a mesurés le premier et qui y a constaté le pouvoir rotatoire, les a trouvés d'apparence cubique avec de minces facettes $a^1$, lorsqu'ils proviennent d'une première cristallisation et sont souillés par les impuretés que les eaux-mères contiennent; recristallisés, ils présentent une pyramide tronquée par une base très développée et de petites faces prismatiques $m$. La base porte en outre une pyramide très obtuse à laquelle M. Bodewig assigne le symbole tout à fait invraisemblable de $b^{100}$. Ces sortes de formes que M. Scacchi expliquait par la polyédrie résultent, comme l'a montré M. Mallard, d'une structure inté-

(1) *Zeitschr. f. Krystall. de Groth*, t. I, p. 72; 1877.

rieure complexe et indiquent la présence de ces macles particulières par pénétration qui caractérisent les substances pseudo-symétriques. Elles semblent d'ailleurs être peu communes dans la diacétylphénolphtaléine; car je ne les ai pas observées sur mes cristaux, qui avaient pourtant été obtenus par plusieurs recristallisations et étaient tout à fait purs.

Les cristaux examinés en lumière polarisée parallèle montrent quatre plages limitées par les diagonales du carré, comme dans le sulfate de strychnine; mais ces plages n'apparaissent nettement que par l'introduction d'une lame sensible. En lumière convergente, on voit la croix noire se disloquer toujours plus ou moins dans deux directions perpendiculaires correspondant aux deux couples de plages opposés.

### 3. *Carbonate de guanidine.*

J'ai pu me procurer, grâce à la complaisance de M. Jungfleisch, environ 30 grammes de carbonate de guanidine très pur; la forme géométrique et les propriétés optiques de cette substance ont été étudiées par M. Bodewig (1). Le carbonate de guanidine est extrêmement soluble dans l'eau, et l'on n'obtient que difficilement des cristaux bien formés d'une certaine dimension; les cristaux sont de plus très tendres, légèrement déliquescents et, malgré la grande facilité du clivage basique, de bonnes plaques minces ne sont pas commodes à avoir. Les phénomènes qu'on observe en lumière polarisée sont exactement les mêmes que dans la diacétylphénolphtaléine, c'est-à-dire quatre plages à extinction imparfaite et une croix noire se disloquant par la rotation de la plaque. Seulement ici les anomalies optiques sont plus nettes et les plages se distinguent la plupart du temps sans qu'il soit nécessaire d'introduire une lame sensible.

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CLVII, p. 122; 1876.

### 4. *Sulfate d'éthylène diamine.*

Je n'ai pas eu occasion d'examiner cette substance, dans laquelle le pouvoir rotatoire a été signalé par M. V. von Lang (1).

### C. — Substances cubiques.

Nous arrivons ici à la partie la plus délicate du problème que nous nous sommes posé : le pouvoir rotatoire des cristaux cubiques semble, en effet, dans la théorie du croisement des lames, infiniment plus difficile à expliquer que celui des cristaux biréfringents. Comment des corps isotropes dans toutes les directions, qui ne polarisent par conséquent la lumière à aucun degré, peuvent-ils dévier le plan du rayon polarisé qui les traverse? Comment, d'autre part, des lames biréfringentes peuvent-elles, en se croisant, produire un cristal totalement privé de double réfraction? Ce sont là, à coup sûr, des questions fort embarrassantes et qui paraissent, à première vue, renfermer, dans leur énoncé même, une contradiction et une impossibilité.

Elles ne sont pourtant pas si étranges qu'elles en ont l'air, et M. Mallard a montré (2) que la difficulté pouvait être théoriquement résolue d'une façon satisfaisante, sans s'écarter des lois connues de la double réfraction et moyennant une hypothèse qui n'offre rien de choquant à l'esprit, puisqu'elle s'appuie sur un nombre déjà considérable de faits similaires. On sait, en effet, que beaucoup de corps d'apparence cubique sont formés de plusieurs individus de symétrie inférieure, que la boracite, le grenat, l'amphigène, la pérowskite ne sont que des agrégats de

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLVIII, p. 496; 1873.

(2) *Traité de cristallographie géométrique et physique*, Paris, chez Dunod, t. II, p. 323; 1884.

cristaux non seulement biréfringents, mais encore optiquement biaxes, disposés suivant une loi particulière de symétrie. Rien ne s'oppose à ce que cette macle par pénétration devienne plus intime encore, qu'elle soit composée non plus d'individus, mais de molécules diversement orientées et rangées en nombre égal suivant chacune des directions, de façon à former une sorte de macle moléculaire qui se retrouve identique à elle-même dans toutes les parties du cristal résultant.

Supposons maintenant qu'une molécule pseudo-cubique prenne dans l'espace les 48 positions différentes qui correspondent aux faces d'un hexoctaèdre; en construisant les ellipsoïdes inverses de ces 48 orientations et en les composant de façon à obtenir une surface unique, on a une sphère et par conséquent un cristal isotrope. Si, au lieu de partir d'un hexoctaèdre normal, on dispose les molécules sur les faces d'un hexoctaèdre tétartoédrique, l'ellipsoïde résultant sera encore une sphère, mais le cristal sera gauche ou droit suivant la position qu'on aura choisie. Un faisceau lumineux qui traverse un semblable cristal rencontrera sur sa route des molécules ayant toutes les orientations et, chaque rangée de molécules imprimant une rotation à la fraction de faisceau qui la traverse, la vibration résultante aura tourné d'un certain angle par rapport à la vibration incidente. Cette explication, extrêmement ingénieuse et, en somme, fort simple, est théoriquement très vraisemblable; mais elle se heurte à une objection que j'ai déjà eu l'occasion de signaler dans la première partie de ce travail. L'explication suppose, comme condition indispensable, que le nombre de molécules est le même dans toutes les directions d'orientation, que, malgré les circonstances si diverses de cristallisation, elles demeurent toujours dans un équilibre parfait. Une pareille structure, constamment semblable à elle-même dans les corps les plus dissemblables par leur

composition chimique et l'ensemble de leurs propriétés physiques, est manifestement en contradiction avec tout ce que nous connaissons sur la genèse des corps cristallisés. L'observation journalière nous montre avec quelle facilité les molécules cristallines se groupent de façons différentes suivant les conditions du milieu ambiant, combien fréquentes sont les formes anormales, incomplètes, parfois véritablement bizarres dans les cristaux; combien imparfait l'état de leurs surfaces et nombreux les défauts intérieurs.

Nous ne trouvons en réalité, soit dans la nature, soit dans les produits, même les plus purs de nos laboratoires, que de grossières approximations de nos formules chimiques et géométriques; la pureté des substances n'est jamais absolue, les angles ne sont jamais égaux aux angles donnés par le calcul, et ces variations se meuvent fréquemment dans des limites qui non seulement dépassent de beaucoup les erreurs d'observation, mais sont encore par elles-mêmes très considérables. Dans ces conditions, il est difficile, pour ne pas dire impossible, d'admettre l'existence de solides cristallins construits avec la régularité qu'exige l'hypothèse, telle que la présente M. Mallard. Mais l'hypothèse ainsi formulée n'est indispensable que pour les cas où les substances cubiques douées du pouvoir rotatoire seraient réellement isotropes dans toutes leurs directions; or elles ne le sont pas et, sauf le chlorate de soude sur lequel je reviendrai tout à l'heure, *elles sont toutes plus ou moins biréfringentes, présentant, comme tous les corps que j'ai examinés jusqu'ici, de la manière la plus nette des plages distinctes qui indiquent une structure intime très complexe.* Il importe de remarquer d'ailleurs que ces plages ne sont jamais homogènes, telles qu'elles devraient être si elles appartenaient à un même individu, qu'elles sont composées de bandes dans lesquelles la lumière transmise est d'intensité très variable, ce qui

indique l'existence d'un grand nombre d'individus juxtaposés et superposés. L'architecture moléculaire indiquée par M. Mallard n'est donc pas une condition nécessaire des phénomènes tels qu'on les observe : elle n'est qu'une sorte de type abstrait que la nature ne réalise que dans des cas tout à fait exceptionnels. Ce qu'on trouve dans les corps cubiques doués du pouvoir rotatoire, ce n'est pas l'équilibre parfait entre un nombre identique de molécules biréfringentes, disposées régulièrement suivant les directions déterminées par la symétrie terquaternaire, ce sont des mélanges en proportions variables de tranches cristallines groupées suivant les lois habituelles des agencements pseudo-symétriques et donnant comme résultat les innombrables variétés de la polarisation elliptique. Ainsi amendée, l'hypothèse de M. Mallard devient acceptable et cesse d'être purement théorique; les substances cubiques se rangent sans difficulté à côté des substances hexagonales et quadratiques que nous avons passées en revue, car elles sont, comme elles, composées de lamelles biréfringentes croisées, et la seule différence est dans le mode de croisement.

Il faut pourtant reconnaître que pour les substances cubiques l'explication est moins satisfaisante que pour les substances quadratiques et hexagonales; elle laisse dans l'esprit un doute qu'on ne peut dissiper par l'observation directe des phénomènes. Dans les deux groupes précédents, nous avons toujours pu constater l'existence de deux axes, à direction et à écartement variables; ici rien de semblable: aucun axe optique n'est visible, quelle que soit la direction dans laquelle on taille le cristal; la biréfringence est le seul indice de la complexité de la structure, encore fait-elle quelquefois défaut. Mais, si les preuves décisives manquent encore, les preuves indirectes sont nombreuses, à condition de considérer toutes les substances cubiques ensemble et non chacune d'elles isolément, de les

ranger dans une série dans laquelle les propriétés optiques, quoique différentes à certains égards, offrent, en somme, de frappantes analogies.

Deux de ces substances, le chlorate et le bromate de soude, sont dimorphes. M. Mallard a montré récemment (1) que leur seconde forme était très fortement biréfringente, qu'elle était plus instable dans le chlorate que dans le bromate, et que le passage entre les deux formes se faisait sans aucune modification appréciable dans les contours du polyèdre cristallin. Or c'est précisément dans le chlorate qu'on ne trouve que très rarement des plages biréfringentes et dans le bromate, qu'on les trouve toujours. On peut donc admettre que, dans le chlorate, la transposition des molécules biréfringentes est complète, qu'elle est incomplète dans le bromate, qui ne présente ainsi qu'une des phases de la transformation. Ce qui le démontre, c'est que les cristaux de bromate, limpides et nettement biréfringents au sortir des eaux-mères, deviennent, au bout de quelques jours, légèrement laiteux et à peu près complètement isotropes, tout en conservant leur pouvoir rotatoire. Nous nous trouvons donc là en présence d'un fait tout à fait analogue à celui que nous avons rencontré dans le séléniate et le sulfate de strychnine : un mouvement moléculaire qui modifie profondément les propriétés optiques et ne change point la forme géométrique.

Dans les deux autres substances, l'acétate uranosodique et le sulfantimoniate de soude, aucun dimorphisme n'a été constaté; mais les phénomènes optiques qu'elles présentent sont tellement identiques à ceux qu'on trouve dans le bromate de soude, la forme et la disposition des plages biréfringentes si semblables, qu'il est permis de les considérer, avec infiniment de vraisemblance, comme construites d'après le même plan. L'acétate d'urane et de

(1) *Bull. Soc. Min.*, t. VII, p. 349; 1884.

soude est particulièrement intéressant, car il nous démontre que le pouvoir rotatoire des corps cubiques, pas plus que leur biréfringence, n'est une propriété constante et caractéristique de la substance, qu'elle n'est que le résultat d'un arrangement moléculaire particulier, dépendant lui-même des conditions dans lesquelles le corps cristallisé se trouve placé. En effet, les cristaux de ce sel perdent, au bout d'un temps plus ou moins long, leur pouvoir rotatoire, tout en conservant leur biréfringence. C'est, on le voit, le contraire de ce qui arrive dans le bromate de soude.

Reste la question, fort embarrassante à première vue, de l'absence des axes optiques dans tous ces corps très nettement biréfringents. Mais cette apparente anomalie s'explique très bien par deux raisons connexes qui sont toutes deux la conséquence de la structure que nous avons supposée appartenir aux cristaux cubiques doués du pouvoir rotatoire : la biréfringence extrêmement faible que l'on constate et qui dépend elle-même de l'agencement des croisements intérieurs. Quelle que soit la biréfringence du corps biaxe qui sert de point de départ, il est clair en effet qu'en croisant les lamelles de ce corps, d'abord de façon à produire des cristaux uniaxes à polarisation rotatoire, et en disposant ensuite les cristaux ainsi produits suivant les axes ternaires du cube, de manière à former des macles par pénétration intime, on obtient un corps parfaitement isotrope si tous ces cristaux sont identiques entre eux, ou un corps faiblement biréfringent et sans axes optiques si un ou plusieurs cristaux dominent dans le mélange.

En tout cas et si grandes que soient encore les lacunes que les recherches ultérieures doivent combler, l'ensemble de tous ces faits et de toutes ces considérations, les uns certains, les autres plus ou moins hypothétiques, il résulte cette conclusion que la théorie du croisement des

lames peut donner une explication physique du pouvoir rotatoire des corps cubiques. J'ajoute que c'est là la seule explication tentée jusqu'ici, et qu'elle a le très grand avantage de rattacher le phénomène à une même cause, quelle que soit la symétrie des cristaux dans laquelle on l'observe.

### 1. *Chlorate de soude.*

Ce sel est le premier parmi les substances cubiques, dans lequel la polarisation rotatoire ait été constatée par Marbach, et il est dans son genre aussi typique que le quartz dans le groupe des substances hexagonales. Le chlorate de soude est, en effet, dans l'immense majorité des cas, parfaitement homogène et absolument isotrope dans toutes les directions; ce n'est que dans de rares échantillons qu'on remarque des traces de biréfringence et de plages disposées, comme celles que nous verrons tout à l'heure, d'une façon constante dans le bromate de soude. En cristallisant pourtant à des températures très basses, à — 6° par exemple, la biréfringence apparaît comme règle générale, et seuls quelques rares individus restent tout à fait isotropes; cette biréfringence est encore extrêmement faible, mais elle est très visible et avec la lame sensible les plages se dessinent très nettement.

Pris isolément et dans les conditions ordinaires de sa cristallisation, le chlorate de soude peut donc être considéré comme un corps irréprochablement cubique, tant au point de vue de sa forme qu'au point de vue de son action sur la lumière polarisée, et le pouvoir rotatoire, relativement considérable, dont il est doué, constitue une véritable difficulté lorsqu'il s'agit de l'expliquer par le croisement des lamelles biaxes. Cependant l'existence de la biréfringence, quelque exceptionnelle et faible qu'elle soit, présente déjà une anomalie que la manière de voir habituelle ne légitime en aucune façon. Mais il y a plus :

le chlorate de soude est incontestablement dimorphe, et sa seconde forme, extrêmement instable, est fortement biréfringente, à un axe optique, géométriquement semblable à celle du nitrate de soude et du carbonate de chaux, et très voisine de la forme orthorhombique du nitre et de la forme clinorhombique du chlorate de potasse. Ce n'est pas tout encore. La forme rhomboédrique, qui donne un rhomboèdre de 106° environ, est en rapport très simple avec le cube rapporté à l'un de ses axes ternaires et à trois de ses axes binaires, puisque le paramètre de l'axe vertical est égal à 0,836, c'est-à-dire très exactement les $\frac{2}{3}$ du paramètre de l'axe ternaire du cube :

$$\frac{1,2248 \times 2}{3} = 0,816.$$

Cela étant, pour expliquer le pouvoir rotatoire des cristaux cubiques du chlorate de soude, il suffit de supposer, ce que les faits présentement connus autorisent d'ailleurs parfaitement, que les cristaux rhomboédriques sont eux-mêmes doués du pouvoir rotatoire, ou, ce qui revient au même, que la symétrie de la forme instable est pseudo-ternaire, qu'elle est en réalité orthorhombique comme dans le nitre ou clinorhombique comme dans le chlorate de potasse.

Si tel était le cas, la structure du chlorate de soude et ses propriétés optiques s'expliqueraient sans difficulté. Huit individus pseudo-rhomboédriques, composés chacun d'un empilement de lames biaxes croisées à 60° et disposées suivant les huit demi-axes ternaires du cube, donnent, en effet, s'ils se pénètrent intimement et régulièrement, un corps complètement isotrope dans toutes les directions, mais doué du pouvoir rotatoire. Ce qui est ici anormal, c'est la constance de cette isotropie qu'on ne rencontre dans aucun des autres corps cubiques, c'est la simplicité des phénomènes optiques qu'on ne trouve que

très rarement à ce degré dans les autres substances présentant la polarisation rotatoire. Ceci tient sans doute en partie à l'excessive instabilité, aux températures ordinaires, de la modification biréfringente du chlorate de soude ; mais il n'en reste pas moins singulier que le mélange des individus orientés dans les différentes directions soit, dans tous les cas, si intime et si complet qu'il peut être considéré comme véritablement moléculaire.

### 2. *Bromate de soude.*

Dimorphe comme le précédent, il cristallise très facilement sous sa forme cubique, soit par refroidissement de sa solution, soit par évaporation, en très beaux cristaux qui présentent généralement la combinaison de deux tétraèdres, l'un dominant, l'autre subordonné, et de minces facettes du cube. Le plus souvent, deux faces parallèles, l'une appartenant au tétraèdre direct, l'autre au tétraèdre inverse, sont plus développées, de façon à former une pyramide triangulaire fortement tronquée ; les cristaux sont couchés sur la face la plus large, qui présente toujours un creux en forme de trémie. Les cristaux, parfaitement transparents et homogènes en apparence, donnent au microscope polarisant le phénomène de la double réfraction, dont la *fig.* 12 (*Pl. I*) rend compte. Les trois plages principales sont, on le voit, divisées en un certain nombre de bandes douées chacune d'une biréfringence propre. Le minimum de l'extinction se trouve toujours au centre de la plaque ; aucune des plages ne s'éteint d'ailleurs complètement, ni en lumière blanche, ni en lumière monochromatique : tous les rayons émergents sont donc elliptiquement polarisés. Les mêmes phénomènes s'observent dans les plaques taillées suivant d'autres directions, sauf, bien entendu, la position des plages, par rapport au contour extérieur ; dans une lame parallèle à

une face du cube, il y a quatre plages limitées par des lignes parallèles aux côtés, dans une lame parallèle à une face du dodécaèdre rhomboïdal, les quatre plages sont limitées par les diagonales. Le maximum de l'extinction, presque toujours imparfaite, se fait suivant les côtés d'une face octaédrique et suivant les diagonales d'une face cubique ou dodécaédrique. La polarisation rotatoire se manifeste par la teinte bleuâtre des plages et par les changements que cette teinte éprouve lorsqu'on fait tourner l'analyseur.

Généralement la structure n'est pas aussi simple; les plages sont elles-mêmes divisées en plages plus petites, traversées par des bandes qui ne s'éteignent pas toutes en même temps; la structure est du reste d'autant plus complexe et plus irrégulière que les cristaux se sont formés plus rapidement. La *fig.* 14 (*Pl. I*) montre un exemple de cet enchevêtrement compliqué. La plage a été extraite d'un petit cristal qui s'était formé par le refroidissement rapide d'une solution chaude et trop concentrée du sel; les petites plages voisines (*a*, *b*) s'éteignent à 30° l'une de l'autre. Parfois la structure est plus compliquée encore, au point que les lignes de séparation des grandes plages ne se reconnaissent plus, et que la plaque présente une sorte de marqueterie irrégulière. Tout cela démontre que nous avons affaire ici, comme dans le cas des cristaux à axe principal, à un nombre essentiellement variable de lames dans les diverses directions du croisement.

La biréfringence du bromate de soude est, en vérité, très faible, mais elle est plus grande que celle de tous les autres corps du groupe, et on peut l'augmenter très notablement. Lorsqu'on cristallise, en effet, à basse température, vers 0°, on obtient des cristaux dans lesquels on voit à travers une face octaédrique et sous une épaisseur suffisante $2^{mm}$ à $3^{mm}$ d'assez vives couleurs de polarisation, tandis qu'une lame parallèle à une face du cube et

sous la même épaisseur paraît à peu près isotrope. Les trois plages des faces octaédriques s'éteignent presque complètement dans de semblables cristaux, et il n'y a aucune trace de polarisation rotatoire. Tout au contraire, à travers les faces du cube, on voit la teinte bleuâtre, comme dans les cristaux obtenus à la température ordinaire; les plages peu marquées y sont séparées, non par des lignes, mais par des bandes tout à fait isotropes plus ou moins larges, et en lumière convergente on aperçoit des houppes noires traversant le champ du microscope, lorsqu'on tourne la plaque.

Il est très vraisemblable qu'à des températures encore plus basses on obtiendrait une biréfringence encore plus grande, et les lames de la seconde forme, extrêmement biréfringente, découverte par M. Mallard, pourraient être directement constatées, comme dans le séléniate de strychnine. Cette seconde forme est relativement très instable et ses molécules tendent à se disposer suivant les mailles du réseau cubique; on peut donc considérer les cristaux cubiques biréfringents du bromate de soude comme composés d'un mélange de molécules déjà arrivées à l'équilibre stable et de molécules qui n'ont pas encore atteint cet équilibre. En effet, la biréfringence des cristaux du bromate de soude n'est que temporaire; elle disparaît rapidement, quelque basse que soit la température à laquelle les cristaux ont été obtenus. Abandonnés à l'air ou enfermés dans des tubes bouchés, ils deviennent au bout de quelques jours d'abord légèrement opalins, puis plus ou moins laiteux; les plages s'effacent petit à petit, les rayons elliptiques se transforment en rayons circulaires, et les plaques taillées dans toutes les directions montrent un champ à peu près uniformément bleuâtre. A ce moment, le bromate de soude est absolument semblable au chlorate, c'est-à-dire homogène dans toute son épaisseur et doué d'une polarisation rotatoire régulière. Cette transforma-

tion s'opère de la périphérie au centre : une des plaques découpées dans l'intérieur des cristaux devenus laiteux montrait encore nettement une biréfringence qui n'existait plus dans les tranches extérieures du même cristal. Elle peut être, sinon complètement empêchée, du moins considérablement retardée, en noyant les plaques dans du baume de Canada; j'en possède qui ont plus de cinq mois de date et qui conservent encore très nettement la double réfraction.

D'autre part, il est facile de faire disparaître instantanément toute trace de biréfringence : il suffit de chauffer légèrement les cristaux qui deviennent ainsi, au bout de quelques instants, laiteux et absolument isotropes, alors même que leur structure était très complexe, comme celle de la *fig.* 14.

On serait tenté de conclure de là que les cristaux obtenus à des températures élevées doivent être complètement monoréfringents ou, tout au moins, doués d'une biréfringence extrêmement faible; il n'en est rien pourtant. En cristallisant par évaporation à 60°, j'ai eu d'assez gros cristaux fortement biréfringents (*fig.* 15 et 17, *Pl. I*), dans lesquels chacune des trois plages de la face octaédrique se compose de deux plages plus petites, s'éteignant assez bien à 30° l'une de l'autre. Une plaque taillée sur l'arête du tétraèdre, et donnant par conséquent une face cubique (¹), donne les *fig.* 16 et 18, dans lesquelles les deux bandes plus étroites sont complètement éteintes, et la bande centrale seule douée du pouvoir rotatoire; en lumière convergente, on voit dans les bandes éteintes une barre noire qui se déplace par la rotation de la plaque. Ces cristaux obtenus à une température élevée semblent plus stables; du moins peuvent-ils se conserver plusieurs jours à l'air

(¹) Dans la figure les côtés correspondent aux arêtes du cuboctaèdre, par conséquent aux *diagonales* des faces cubiques.

libre sans subir de modifications sensibles dans leurs propriétés biréfringentes. Ce phénomène semble en contradiction avec les faits observés jusqu'ici, la forme cubique tendant d'autant plus à se produire que la température est plus élevée ; cela est vrai pour les cristaux déjà formés, et le bromate de soude n'échappe pas à la règle, car, cristallisé à 60°, il devient rapidement isotrope, comme le sel obtenu à 0°, lorsqu'on le chauffe sur une lame de verre. Mais, dans les cristaux en voie de formation, les conditions sont tout autres, et l'eau-mère joue un rôle que nous ne connaissons pas encore, et qui est certainement considérable; nous avons vu, pour ne citer qu'un exemple, que son absence déterminait la transformation immédiate du séléniate de strychnine en un sel à symétrie supérieure. Il est possible aussi que la rapidité de la cristallisation ait ici une notable influence; j'ai déjà dit que les cristaux déposés rapidement étaient toujours à structure très complexe. Or les cristaux que j'ai eus à 0° ont été obtenus par refroidissement du jour au lendemain, et les cristaux formés à 60° se sont naturellement déposés très vite. C'est par évaporation à température ordinaire, par conséquent très lente, qu'on a les cristaux les moins biréfringents et les plus réguliers au point de vue des phénomènes de la polarisation rotatoire.

### 3. *Acétate d'urane et de soude.*

Le pouvoir rotatoire de ce sel a été constaté par Marbach (1), qui affirme n'y avoir jamais observé ces irrégularités optiques qu'on mettait jadis sur le compte de la polarisation lamellaire. La biréfringence, très faible sans doute, mais très nette, existe pourtant dans ce sel, comme le montrent les *fig.* 13, 19-22 (*Pl. I*), qui présentent une face de

(1) *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 422; 1855.

l'octaèdre, une face du cube et une face du granatoèdre, ces deux dernières dans deux positions différentes par rapport au plan de polarisation. Le phénomène a échappé à Marbach, parce que ses cristaux étaient trop petits (le plus grand avait environ $3^{mm}$ de côté) et parce qu'il se servait probablement d'un simple Norremberg, tel qu'on les construisait alors, sans grossissement ou avec un grossissement insuffisant. Ce sel cristallise, en effet, assez difficilement, et il est malaisé de l'avoir en cristaux se prêtant bien aux recherches optiques; j'ai pu cependant, en évaporant à 27°-29° dans une liqueur légèrement acidulée par l'acide acétique, avoir des cristaux très bien formés, absolument limpides, et ayant plus de $0^{cm},5$ de diamètre. Des plaques taillées dans ces cristaux présentent exactement la même disposition des plages que le bromate de soude; aucune de ces plages ne s'éteint ou ne s'éclaire complètement, et elles sont toutes lavées d'une teinte blanc verdâtre qui vire au bleu ou au rouge sale lorsqu'on tourne l'analyseur. Le pouvoir rotatoire y est d'ailleurs, comme la biréfringence, très faible; mais ces deux propriétés, qui dépendent de deux arrangements différents des mêmes molécules, ne sont pas nécessairement liées l'une à l'autre. Nous avons vu que le bromate de soude perdait, au bout de très peu de temps, sa biréfringence, tout en conservant son pouvoir rotatoire, et que, chauffé, il devenait rapidement isotrope et ne tournait plus le plan de polarisation. Dans l'acétate uranosodique, c'est l'inverse qui se produit : les cristaux perdent avec le temps leur pouvoir rotatoire et conservent leur biréfringence. Chauffés jusque vers la température à laquelle la décomposition commence, leur biréfringence persiste, mais devient pourtant plus faible.

Si l'on admet que l'acétate uranosodique est dimorphe et que sa seconde forme est relativement stable, l'explication que nous avons donnée pour le bromate de soude

s'applique parfaitement ici. Pour lever les doutes, il importait de chercher si le dimorphisme existait réellement dans ce sel et si la seconde forme avait réellement une certaine stabilité; le nombre malheureusement très restreint de conditions dans lesquelles on pouvait opérer la cristallisation me força, après bien des tentatives infructueuses, à chercher dans une autre voie.

L'étude des composés isomorphes m'ayant donné des renseignements très utiles dans des cas analogues, je songeai tout de suite à remplacer, dans l'acétate double, la soude par la lithine. Ici une nouvelle difficulté se présente. On obtient bien l'acétate uranolithique, mais il est hydraté, à 3 molécules d'eau, lorsqu'il cristallise au-dessus de 15°, et à 5 molécules d'eau lorsqu'il cristallise à une température inférieure (1); il n'est donc plus comparable au sel de soude qui est anhydre.

Mais en cristallisant à 35°-40° une petite quantité de sel uranosodique ($\frac{1}{20}$, par exemple) dans une solution d'acétate uranolithique, on obtient de petits cristaux anhydres dans lesquels les deux sels sont mélangés en proportions variables, et qui ont la forme de tétraèdres tronqués sur leurs angles par le tétraèdre inverse. Ces cristaux sont fortement biréfringents, et une lame taillée suivant une face tétraédrique montre trois plages *s'éteignant complètement,* les angles d'extinction faisant entre eux un angle de 120°. Une lame taillée parallèlement à l'arête du tétraèdre, et correspondant par conséquent à une face du cube, est à peu près isotrope et laisse voir très nettement en lumière convergente une barre noire; chacun des axes optiques est donc perpendiculaire à la face du cube et les deux axes font entre eux un angle voisin de 90°, comme dans toutes les substances pseudo-cubiques observées jusqu'ici. Cristaux et plaques taillées se conservent

(1) *Bull. Soc. Min.*, t. VIII, p. 115; 1885.

bien, sans éprouver de modification appréciable, et peuvent même être chauffés légèrement sans cesser d'être biréfringents.

Peut-être le sel de lithine pur, si, par un artifice quelconque de cristallisation, on pouvait l'obtenir, possède-t-il la symétrie réelle propre à la substance; en tous cas, son introduction dans le sel de soude fait apparaître plus clairement la pseudo-symétrie de celui-ci et détruit la polarisation rotatoire en simplifiant la structure intime des cristaux, qui deviennent des macles à individus nettement différenciés.

### 4. *Sulfoantimoniate de soude.*

Ce sel, connu sous le nom de *sel de Schlippe,* s'obtient facilement en très gros cristaux d'un jaune pâle, parfaitement transparents, ayant la forme de tétraèdres tronqués sur leurs arêtes et leurs angles par le tétraèdre inverse, le cube, le granatoèdre et le pyritoèdre $b^{\frac{1}{2}}$. Des lames taillées suivant les faces du cube et du tétraèdre montrent des plages en tout semblables quant à leur disposition et leurs extinctions à celles que nous avons constatées dans les deux sels précédents. La biréfringence est faible, supérieure pourtant à celle de l'acétate uranosodique, et le pouvoir rotatoire, également peu considérable, se manifeste par la teinte bleuâtre, virant au rouge par la rotation de l'analyseur, qui lave toutes les plages.

Les cristaux se décomposent rapidement lorsqu'ils sont noyés dans du baume de Canada; ils se maintiennent mieux lorsqu'ils sont soigneusement essuyés et conservés dans des tubes bouchés; pourtant ils se recouvrent toujours, au bout de quelque temps, d'un enduit plus ou moins épais de pentasulfure d'antimoine brun. La décomposition de la solution étant également très rapide, on ne peut guère varier beaucoup les conditions de la cristal-

lisation. J'ai voulu, ici aussi, comme pour l'acétate uranosodique, essayer de remplacer la soude par la lithine; mais le sulfoantimoniate de lithine, préparé par plusieurs procédés différents, s'est toujours présenté sous forme d'un sel extrêmement instable et tout à fait incristallisable.

### 5. *Alun d'amylamine.*

M. Le Bel, qui a signalé l'existence de la polarisation rotatoire dans les cristaux de ce sel, a bien voulu m'en envoyer une certaine quantité. Ces cristaux, qui présentent l'octaèdre tronqué par de petites facettes du cube, se sont trouvés être biréfringents, comme un grand nombre d'aluns d'ailleurs, beaucoup plus que la plupart de ceux que j'ai eu occasion d'examiner, mais je n'y ai trouvé aucune trace de polarisation rotatoire. Les plages, disposées comme dans toutes les autres substances cubiques que nous venons d'examiner, s'éteignent plus ou moins parfaitement les unes après les autres lorsqu'on fait tourner la préparation, et ce n'est qu'à la limite des plages qu'on observe, ce qui se rencontre d'ailleurs dans presque toutes les macles par pénétration, des rayons elliptiques qui ne s'éteignent dans aucun azimut. Les cristaux perdent-ils avec le temps leur pouvoir rotatoire, comme l'acétate uranosodique? M. Le Bel a-t-il pris pour de la polarisation rotatoire le défaut d'extinction complète de ses plaques entre deux nicols croisés? Ou bien la substance que j'ai eue entre les mains renferme-t-elle peu d'amylamine active, comme le pense M. Le Bel. Je ne saurais le dire, mais cette dernière explication me semble peu probable, car entre le pouvoir rotatoire moléculaire et le pouvoir rotatoire des cristaux il n'y a aucun lien direct et nécessaire.

En tous cas, et jusqu'à preuve du contraire, le pouvoir rotatoire de l'alun d'amylamine doit être considéré comme

douteux, les faits publiés par M. Le Bel n'étant pas appuyés sur des observations optiques suffisamment précises. Il faut remarquer d'ailleurs que, si ce sel était, après enquête, définitivement classé parmi les substances douées du pouvoir rotatoire, l'explication qui a été donnée pour les autres substances cubiques lui serait applicable, car, comme elles, il est formé de molécules manifestement biréfringentes.

## CONCLUSIONS.

De l'ensemble des observations consignées dans ce travail, on peut tirer quelques conclusions précises qui me paraissent offrir de l'intérêt :

1. Tous les corps doués du pouvoir rotatoire sont des corps pseudo-symétriques, affectant une symétrie supérieure à celle qui appartient réellement à la forme primitive des éléments qui les composent. Quel que soit le système cristallin auquel ils appartiennent, hexagonal, rhomboédrique, tétragonal ou cubique, ils sont toujours le produit d'un empilement de lames optiquement biaxes, croisées suivant des lois déterminées.

2. Le pouvoir rotatoire ou la propriété de ralentir la marche de l'un des circulaires, en lesquels un rayon droit peut toujours être décomposé, ne dépend nullement ni de la composition chimique ni de la forme propre à la molécule; il dépend exclusivement de la structure cristalline, c'est-à-dire de l'agencement des molécules dont les formes ne sont soumises qu'à la condition d'être des formes limites, susceptibles de se disposer suivant des réseaux différents. Cette structure cristalline dépend à son tour des conditions de la cristallisation, et un même corps, sous une même épaisseur, peut être ou n'être pas doué de la faculté de dévier le plan de polarisation.

3. Mais, si la propriété d'engendrer un circulaire peut

être considérée comme un simple accident de cristallisation, fréquent il est vrai, mais non nécessaire dans certains corps possédant des formes limites, il ne s'ensuit pas que le *pouvoir* rotatoire ne soit, à certains égards, spécifique de chaque substance. On sait, en effet, que l'angle de rotation des rayons polarisés est proportionnel à l'épaisseur, constant et caractéristique pour chacune d'elles. Or la théorie démontre que cet angle est fonction de l'épaisseur E du paquet ternaire et, par conséquent, de l'épaisseur *e* propre à chacune des trois lames qui forment ce paquet. Il en résulte que, lorsque le phénomène de la polarisation rotatoire est normal, le cristal est parfaitement homogène et qu'aucun des rayons qui le traversent n'est elliptique; les lamelles biaxes élémentaires qui le composent sont, non seulement toutes égales entre elles, mais ont encore une épaisseur déterminée, différente pour chaque substance.

4. Dans l'immense majorité des cas, et c'est là l'observation fondamentale qui sert de base à tout ce travail, les phénomènes observés ne sont pas normaux, les cristaux ne sont pas homogènes, et tous les rayons qui les traversent ont une ellipticité plus ou moins grande. A de très rares exceptions près, on ne rencontre que des macles par pénétration, se manifestant sur des plages diversement orientées, et des superpositions de lames d'épaisseurs variables donnant, aux divers endroits d'une même plaque, des extinctions ou des couleurs différentes et, par conséquent, des angles de rotation différents. Ces anomalies apparaissent d'une façon particulièrement nette, lorsqu'on examine la préparation en lumière convergente et à de forts grossissements. On voit alors que presque chaque point de la lame examinée a une image axiale différente de celle du point voisin.

5. Il suit de là que, dans le grand nombre des substances que nous avons passées en revue, la mesure de l'angle

de rotation est absolument illusoire. Cet angle a été, il est vrai, trouvé approximativement constant par divers observateurs; mais cette constance n'a été obtenue que parce que l'on se contentait d'une sorte d'impression d'ensemble, d'une résultante générale donnant une teinte moyenne, composée en réalité de teintes très différentes. Tel est notamment le cas du benzile, du sulfate de strychnine, des hyposulfates de plomb, de strontiane et de chaux, du bromate de soude, de l'acétate uranosodique, du sulfoantimoniate de soude, dans lesquels on ne rencontre *jamais* de cristaux homogènes, et dans lesquels les plages à phénomènes réguliers sont toujours trop petites pour pouvoir se prêter à des mesures précises. Les mesures sont plus exactes dans le carbonate de guanidine, le diacétylphénolphtaléine, et ne sont vraiment sérieuses que dans le métaperiodate de soude, l'hyposulfate de potasse, le chlorate de soude et les plages soigneusement choisies du quartz.

On comprend d'ailleurs aisément que les lois de la polarisation rotatoire, telles qu'elles ont été établies, vraies pour le cas d'un rayon rectiligne, ne peuvent plus l'être lorsqu'il s'agit du mélange d'une infinité de rayons elliptiques. Il importe donc grandement de s'assurer si le corps qu'on examine est bien homogène avant de le soumettre à l'épreuve du polarimètre : c'est ce que l'on n'a pas fait jusqu'ici, comme le démontre l'exemple des substances à structure toujours complexe et sur lesquelles on n'a cependant pas hésité à déterminer l'angle de rotation.

6. Toutes les fois qu'il a été possible de varier, dans des limites étendues, les conditions de cristallisation et surtout de recourir aux substances isomorphes, on a pu non seulement découvrir que les corps doués du pouvoir rotatoire étaient manifestement biaxes et résultaient d'un empilement plus ou moins régulier de lamelles diverse-

ment orientées, mais encore déterminer la symétrie propre à la forme primitive de ces lamelles. La théorie proposée par M. Mallard est ainsi pleinement démontrée et doit être définitivement acceptée par la science.

7. Je signale, en passant, un fait curieux et qui paraît constant. Dans les séries isomorphes, c'est le corps qui a le plus faible poids moléculaire qui donne les formes pseudo-symétriques les plus parfaites et les phénomènes de polarisation rotatoire les plus réguliers, ainsi que le montre le Tableau suivant :

| Cubiques. | Poids moléculaires. |
|---|---|
| Chlorate de soude..... | 106 |
| Bromate de soude ..... | 150,9 |

| Quadratiques. | Poids moléculaires. |
|---|---|
| Sulfate de strychnine..... | 870 |
| Séléniate de strychnine..... | 917 |

| Hexagonaux. | Poids moléculaires. |
|---|---|
| Hyposulfate de chaux..... | 272 |
| Hyposulfate de strontiane.... | 319,5 |
| Hyposulfate de baryte..... | 369,2 |
| Hyposulfate de plomb..... | 438,9 |

---

| | |
|---|---|
| Hyposulfate de potassium .... | 238 |
| Hyposulfate de rubidium..... | 330 |
| Hyposulfate de thallium..... | 508 |

Dans ces quatre séries, dans lesquelles la symétrie réelle apparaît d'autant plus clairement que le poids moléculaire augmente, une seule substance fait exception : c'est l'hyposulfate de baryte, qui devrait être géométriquement plus hexagonal et optiquement plus uniaxe que l'hypo-

sulfate de plomb et qui est cependant, comme nous l'avons vu, incontestablement clinorhombique et à axes optiques très écartés. Mais on rétablit la régularité, en considérant non plus les *poids,* mais les *volumes* moléculaires. On a ainsi :

| Volumes moléculaires. | Poids moléculaires. |
|---|---|
| Hyposulfate de baryte..... | 141,5 (1) |
| Hyposulfate de plomb..... | 137,2 |
| Hyposulfate de strontiane.... | 134,3 |
| Hyposulfate de chaux..... | 126 |

On peut citer encore, comme exception, le cas des acétates uranosodique et uranolithique ; mais ici, nous l'avons vu, les faits précis manquent, puisque le sel lithique n'existe qu'en mélange isomorphe et que, par conséquent, son volume moléculaire ne peut être déterminé directement.

8. Il faut remarquer enfin que, contrairement aux idées généralement admises, il n'existe aucun rapport constant et nécessaire entre le pouvoir rotatoire et l'hémiédrie. La théorie qui voulait que tout corps, déviant le plan de polarisation, soit pourvu de facettes plagièdres, n'était d'ailleurs qu'une généralisation hâtive de quelques faits isolés, car sur les dix-huit substances actuellement connues, il n'y en a guère que sept (le quartz, le métaperiodate de soude, le chlorate de soude et les quatre hyposulfates hydratés), dans lesquelles on ait pu constater des facettes de cette sorte, et encore le fait est-il loin d'être certain pour les hyposulfates, aucune mesure goniométrique n'ayant été donnée (2).

---

(1) C'est par erreur que M. Clarke, ou plutôt un de ses élèves, M. Bischop (*Ber. der Deutsc. Chem. Ges.*, 1879, 1398), a attribué à ce sel la densité 3,05. Cette densité appartient, comme je m'en suis assuré, au sel à $2H^2O$. La densité du sel à $4H^2O$ est de 2,606.

(2) Bichat, *Bull. Soc. Ch.*, t. XX, p. 436; 1873.

En réalité, les corps doués du pouvoir rotatoire, qui sont tous pseudosymétriques, possèdent ou ne possèdent pas l'hémiédrie non superposable; une pareille hémiédrie est même quelquefois nettement incompatible avec la forme de symétrie inférieure qui appartient aux lamelles composantes. C'est ainsi que, dans le sulfate de strychnine, un empilement d'individus clinorhombiques hémièdres ne peut produire, comme nous l'avons vu, qu'un cristal dépourvu de facettes dissymétriques. Sans doute, l'empilement dans le sens dextrorsum ou dans le sens sinistrorsum produit un corps dissymétrique, mais rien ne nous autorise à conclure que cette dissymétrie doit se manifester nécessairement par le développement de facettes hémiédriques. De l'ensemble des observations, il semble résulter, au contraire, que la dissymétrie dans la structure intime et l'hémiédrie de l'enveloppe cristalline sont deux phénomènes d'ordres différents, qui n'ont entre eux aucun lien direct. N'a-t-on pas les nitrates de baryte et de plomb, dont les cristaux possèdent l'hémiédrie non superposable comme le chlorate de soude, et qui sont cependant dénués du pouvoir rotatoire? Des cristaux doués de ce pouvoir ne se présentent-ils pas avec des formes exclusivement holoèdres?

On voit ainsi que la question de la polarisation rotatoire des cristaux, qu'on croyait fort simple, est, en définitive, très complexe; mais il faut ajouter qu'en perdant de sa simplicité elle gagne singulièrement en précision et en clarté.

# COMBINAISONS DES NITRATES ALCALINS ET DU NITRATE D'ARGENT; REMARQUES SUR LA CLASSIFICATION DES MÉTAUX ALCALINS;

PAR M. ALFRED DITTE.

## I. — *Azotate de potasse et azotate d'argent.*

On sait que le nitrate d'argent cristallise habituellement en prismes rhomboïdaux droits, très voisins de ceux du salpêtre; or, si l'on évapore lentement un mélange de ces deux nitrates dans lequel celui de potasse domine, comme il est beaucoup moins soluble à froid que le sel d'argent, il se dépose d'abord seul et pur sous sa forme ordinaire de prismes, groupés entre eux de manière à présenter l'aspect de prismes hexagonaux réguliers; mais, quand la liqueur mère contient environ $3^{éq}$ de nitrate d'argent pour $1^{éq}$ de salpêtre, les cristaux produits changent d'aspect. Ils dérivent encore d'un prisme droit rhomboïdal, mais celui-ci présente des modifications nombreuses et très nettes; les cristaux, volumineux, transparents, offrent souvent l'aspect de tables épaisses, à cause du développement exagéré de deux facettes parallèles entre elles; ils sont constitués par une combinaison à équivalents égaux des deux sels considérés et contiennent :

| | |
|---|---|
| $AzO^5, AgO$ ..... | 61,74 |
| $AzO^5, KO$ ..... | 38,26 |
| | 100,00 |

Le sel double $AzO^5AgO, AzO^5KO$ se forme toujours dès que la solution que l'on évapore est assez riche en nitrate d'argent pour que les deux nitrates cristallisent en même temps. L'eau décompose ce nitrate double, en lui

enlevant du nitrate d'argent, de telle sorte que sa formation n'est possible à la température ordinaire que dans une solution renfermant au moins $3^{éq}$ de sel d'argent pour $1^{éq}$ de nitrate alcalin.

### II. — *Azotate de rubidium et azotate d'argent.*

L'azotate de rubidium cristallise, comme celui de potasse, en prismes orthorhombiques anhydres, et il se comporte tout à fait comme lui en présence du nitrate d'argent. L'évaporation de liqueurs contenant un excès de ce dernier donne de beaux cristaux transparents, tout à fait semblables à ceux qui viennent d'être décrits; on a là encore une combinaison des deux sels, dont la composition :

| | |
|---|---|
| $AzO^5, AgO$ | 52,94 |
| $AzO^5, RbO$ | 47,06 |
| | 100,00 |

est représentée par la formule

$$AzO^5AgO, AzO^5RbO.$$

Il est vraisemblable que l'azotate de césium, anhydre comme celui de potasse et cristallisant de la même manière, donnerait aussi, avec le nitrate d'argent, un sel double analogue aux deux précédents.

### III. — *Azotate d'ammoniaque et azotate d'argent.*

Le nitrate d'ammoniaque est encore un sel anhydre dont les cristaux cannelés, qui ressemblent beaucoup aux cristaux de salpêtre, dérivent comme eux d'un prisme rhomboïdal droit; il donne également une combinaison avec le nitrate d'argent. Quand on évapore un mélange de ces deux sels, le nitrate d'argent, s'il domine, cristallise d'abord seul; puis, le nitrate ammoniacal se concentrant

dans les eaux mères, à mesure que celui d'argent se sépare, on obtient bientôt des cristaux de nitrate double; ils se produisent avec une facilité extrême, dans une dissolution renfermant poids égaux des deux nitrates. Les cristaux transparents, brillants, volumineux, sont encore en tables épaisses dérivant d'un prisme droit rhomboïdal; l'analyse donne pour leur composition :

| | |
|---|---|
| $AzO^5, AgO$ ..... | 68,00 |
| $AzO^5, AzH^4O$ ..... | 32,00 |
| | 100,00 |

nombres qui conduisent à la formule

$$AzO^5AgO, AzO^5AzH^4O.$$

## IV. — *Azotate de soude et azotate d'argent.*

H. Rose a constaté que, lorsqu'on fait cristalliser une solution de nitrate de soude mélangée à un excès de nitrate d'argent, on obtient d'abord des tables de ce dernier sel, puis des cristaux isomorphes avec ceux de nitrate de soude et renfermant de $2^{éq}$ à $4^{éq}$ de ce nitrate pour $1^{éq}$ de sel d'argent. Ce fait l'a conduit à regarder le nitrate d'argent comme dimorphe.

Pour examiner s'il y a là un simple fait d'isomorphisme, ou si les deux nitrates sont susceptibles de donner naissance à une ou à plusieurs combinaisons définies, j'ai fait évaporer lentement, et autant que possible à température constante, des mélanges à proportions très différentes de ces deux corps; les cristallisations étaient fractionnées et on analysait séparément, d'une part, les cristaux successivement déposés, d'autre part, la liqueur mère dans laquelle chacun d'eux avait pris naissance. De cette façon, on pouvait rechercher si la composition, tant des cristaux que des liqueurs, présentait des variations continues et régulières, ou s'il y avait des changements brusques de

composition. Les résultats obtenus ont toujours été les mêmes.

Quand le nitrate d'argent est en excès (au moins $2^{éq}$ pour $1^{éq}$ de nitrate de soude), les premiers cristaux qui se déposent sont du nitrate d'argent pur sous la forme ordinaire de lames striées dérivant d'un prisme rhomboïdal droit; mais, dès que la liqueur est devenue assez concentrée pour que le dépôt du nitrate de soude puisse commencer à s'effectuer, ce nitrate impose sa forme à celui d'argent, et depuis ce moment jusqu'à la fin de la cristallisation on n'obtient jamais que des rhomboèdres, quelles que soient les proportions des deux sels, et la composition des cristaux aussi bien que celle des liqueurs varient d'une manière continue.

Les Tableaux ci-dessous montrent comment ces variations s'effectuent.

1° Liqueur contenant $3^{éq}$ de nitrate de soude pour $1^{éq}$ de nitrate d'argent; tous les cristaux déposés sont des rhomboèdres :

| | Cristaux. | | | Eaux mères. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cristallisation. | $AzO^5NaO$. | $AzO^5AgO$. | Rapport exprimé en équivalents. | $AzO^5NaO$ dans 1000 d'eau. | $AzO^5AgO$ dans 1000 d'eau. | Température. |
| | | | | | | ° |
| 1..... | 81,45 | 18,55 | 1 à 8,8 | 774 | 510 | 9,8 |
| 2..... | 72,78 | 27,22 | 1 à 5,35 | 815 | 517 | 9,8 |
| 3..... | 72,46 | 27,54 | 1 à 6,258 | 838 | 561 | 10,2 |
| 4..... | 68,20 | 31,80 | 1 à 4,28 | 778 | 629 | 10,6 |
| 5..... | 68,86 | 31,14 | 1 à 4,42 | 760 | 608 | 9,5 |
| 6..... | 69,84 | 30,16 | 1 à 4,63 | 743 | 672 | 9,4 |
| 7..... | 64,59 | 35,41 | 1 à 3,65 | 788 | 742 | 9,8 |
| 8..... | 66,23 | 33,77 | 1 à 3,90 | 742 | 813 | 9,9 |
| 9..... | 62,95 | 37,05 | 1 à 3,48 | 790 | 845 | 9,7 |
| 10..... | 61,32 | 38,68 | 1 à 3,15 | 795 | 891 | 11,4 |
| 11..... | 57,54 | 42,46 | 1 à 2,72 | 743 | 930 | 11,4 |
| 12..... | 58,33 | 41,67 | 1 à 2,80 | 999 | 1248 | 14,0 |

2° Liqueur contenant $2^{éq}$ d'azotate de soude pour $1^{éq}$ de nitrate d'argent; tous les cristaux déposés sont des rhomboèdres :

| | Cristaux. | | | Eaux mères. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cristallisation. | $AzO^5NaO$. | $AzO^5AgO$. | Rapport exprimé en équivalents. | $AzO^5NaO$ dans 1000 d'eau. | $AzO^5AgO$ dans 1000 d'eau. | Température. |
| | | | | | | ° |
| 1..... | 66,49 | 31,51 | 1 à 4 | 753 | 668 | 10 |
| 2..... | 66,50 | 33,50 | 1 à 4 | 714 | 692 | » |
| 3..... | 61,54 | 38,46 | 1 à 3,20 | 686 | 868 | » |
| 4..... | 58,60 | 41,40 | 1 à 2,83 | 703 | 916 | » |
| 5..... | 55,44 | 44,56 | 1 à 2,44 | » | » | » |
| 6..... | 54,31 | 45,69 | 1 à 2,38 | 733 | 1028 | 10,1 |
| 7..... | 51,61 | 48,39 | 1 à 2,11 | 727 | 1206 | » |
| 8..... | 49,92 | 50,08 | 1 à 1,99 | 748 | 1255 | » |
| 9..... | 47,43 | 52,57 | 1 à 1,80 | » | » | » |

3° Liqueur contenant $4^{éq}$ d'azotate de soude pour $1^{éq}$ de nitrate d'argent; tous les cristaux déposés sont des rhomboèdres :

| | Cristaux. | | |
|---|---|---|---|
| Cristallisation. | $AzO^5NaO$. | $AzO^5AgO$. | Rapport exprimé en équivalents. |
| 1..... | 78,59 | 21,41 | 1 à 7,33 |
| 2..... | 74,73 | 25,27 | 1 à 6,10 |
| 3..... | 73,27 | 26,73 | 1 à 5,50 |
| 4..... | 72,17 | 27,73 | 1 à 5,20 |
| 5..... | 66,31 | 33,69 | 1 à 3,95 |
| 6..... | 66,15 | 33,85 | 1 à 4,00 |
| 7..... | Cristaux perdus par accident | | |
| 8..... | 52,27 | 47,73 | 1 à 2,20 |
| 9..... | 49,56 | 50,44 | 1 à 2,00 |

4° Liqueur renfermant $1^{éq}$ de nitrate de soude pour $2^{éq}$ de nitrate d'argent. Les deux premières cristallisations

ont donné des lames de nitrate d'argent pur, la troisième un mélange de ces lames avec quelques petits rhomboèdres; les suivantes n'ont donné que des rhomboèdres.

| | Cristaux. | | |
|---|---|---|---|
| Cristallisation. | $AzO^5NaO$. | $AzO^5AgO$. | Rapport exprimé en équivalents. |
| 1..... | 0,00 | 100,00 | » |
| 2..... | 0,00 | 100,00 | » |
| 3..... | 6,14 | 93,86 | 1 à 0,13 |
| 4..... | 40,18 | 59.82 | 1 à 1,34 |
| 5..... | 44,46 | 55,54 | 1 à 1,60 |
| 6..... | 43,27 | 56,73 | 1 à 1,50 |
| 7..... | 54,76 | 45,24 | 1 à 2,50 |

On le voit, les cristaux rhomboédriques renferment des proportions des deux nitrates essentiellement variables avec la composition de la liqueur mère, et il n'y a pas là de combinaison définie; de plus, dès que les dissolutions considérées sont dans un tel état de concentration que les deux sels puissent se déposer en même temps, ils cristallisent ensemble, et toujours sous la forme rhomboédrique. Le dimorphisme du nitrate d'argent se trouve là nettement accusé, et cependant je n'ai pas réussi jusqu'ici à l'obtenir pur cristallisé en rhomboèdres.

### V. — *Azotate de lithine et azotate d'argent.*

Aux températures inférieures à 10°, l'azotate de lithine cristallise avec $5^{éq}$ d'eau; si, dans ces conditions, on le mélange à du nitrate d'argent, les deux sels se déposent séparément; on obtient d'abord du nitrate d'argent sous sa forme ordinaire, puis, quand la liqueur est très concentrée, des aiguilles d'azotate de lithine hydraté.

Au-dessus de 15°, les cristaux que donne l'azotate de lithine sont anhydres; ce sont des rhomboèdres de 105° 40′, très voisins de ceux du nitrate de soude dont l'angle est de 106° 33′. Lorsqu'on fait cristalliser au-dessus de 15° une dissolution renfermant un mélange de nitrates d'argent et de lithine, ce dernier étant en excès, les cristaux qui se produisent sont des rhomboèdres, mais les choses se passent comme au cas du nitrate de soude; c'est-à-dire que la composition des cristaux varie avec celle de la liqueur mère, sans qu'il se forme une combinaison des deux sels à proportions définies.

### VI. — *Azotate de potasse et azotate de soude.*

On admet que, dans certaines conditions, fort mal définies d'ailleurs, l'azotate de potasse peut cristalliser en rhomboèdres isomorphes avec ceux d'azotate de soude; j'ai cherché, mais inutilement, à obtenir une combinaison de ces deux sels. Quand on évapore lentement un mélange de leurs dissolutions, on peut obtenir tout d'abord, soit des prismes de salpêtre, soit des rhomboèdres de nitrate de soude qui se déposent parfaitement purs, selon que l'un ou l'autre des deux nitrates est en excès dans les liqueurs. Quand la composition de la liqueur mère est devenue telle que les deux sels cristallisent simultanément, ils le font isolément l'un de l'autre; depuis le commencement de la cristallisation jusqu'à la fin, on obtient un mélange de prismes et de rhomboèdres, et les cristaux des deux espèces sont les uns et les autres tout à fait purs.

### VII. — *Remarques sur la classification des métaux alcalins.*

Nous venons de voir les nitrates de soude et de lithine se comporter vis-à-vis du nitrate d'argent tout autrement que ne l'ont fait les nitrates des autres métaux alcalins; or ces

manières d'agir différentes de la potasse et de la soude, par exemple, se retrouvent dans un certain nombre d'autres réactions; le groupe des métaux alcalins n'est pas homogène, malgré les analogies remarquables qu'offrent entre eux les corps qui le constituent, et l'on peut signaler un certain nombre de faits qui rapprochent plus étroitement entre eux quelques-uns de ces métaux, en même temps qu'ils les éloignent des autres; ils se divisent alors en deux familles dont la première renferme le potassium, le rubidium, le césium et l'ammonium, tandis que le lithium et le sodium font seuls partie de la seconde.

Comparons, en effet, les diverses combinaisons des corps compris dans la première de ces familles, entre elles d'abord, et ensuite avec les composés du même ordre formés par les métaux de l'autre famille; voici ce que nous pourrons remarquer :

1. (*a*) Les azotates de potassium, de rubidium, de césium et d'ammonium cristallisent toujours anhydres; leur forme dérive d'un prisme rhomboïdal droit plus ou moins modifié et donne lieu à des groupements présentant l'apparence de prismes hexagonaux cannelés.

(*b*) Les azotates de sodium et de lithium peuvent former des hydrates cristallisant en aiguilles déliées et contenant l'un $14^{éq}$, l'autre $5^{éq}$ d'eau. Les deux azotates peuvent se déposer anhydres, celui de soude au-dessus de zéro, celui de lithine au-dessus de $+10°$; ils sont alors tous deux sous la forme de rhomboèdres, très voisins d'ailleurs l'un de l'autre, les angles étant $106°33'$ pour le nitrate de soude, $105°40'$ pour celui de lithine.

2. (*a*) Les azotates de potassium, de rubidium, de césium et d'ammonium se dissolvent dans l'acide azotique monohydraté en plus grande quantité que dans l'eau; ils contractent avec cet acide des combinaisons cristallisées que la chaleur et l'eau décomposent.

(*b*) Les azotates de sodium et de lithium sont très peu

solubles dans l'acide azotique monohydraté, bien moins que dans l'eau; ils ne forment pas de combinaison avec cet acide.

3. (*a*) Les azotates de potassium, de rubidium, d'ammonium, et très probablement de césium, se combinent à équivalents égaux avec le nitrate d'argent pour former des sels doubles; ceux-ci cristallisent tous de la même manière en solides très nets dérivant d'un prisme rhomboïdal droit.

(*b*) Les azotates de sodium et de lithium ne se combinent pas à l'azotate d'argent, mais quand ils cristallisent anhydres avec lui, ils lui imposent leur forme, et l'on obtient des rhomboèdres renfermant d'ailleurs des proportions absolument variables des deux sels constituants.

4. (*a*) Les sulfates de potassium, de rubidium, de césium et d'ammonium, sont toujours anhydres, isomorphes entre eux sous des formes dérivées d'un prisme orthorhombique.

(*b*) Les sulfates de sodium et de lithium cristallisent habituellement avec un plus ou moins grand nombre d'équivalents d'eau; ils ne deviennent anhydres qu'à température plus élevée : le sulfate de soude vers 35°, celui de lithine au-dessus de 100° seulement.

5. (*a*) Les sulfates de potassium, de rubidium, d'ammonium et probablement de césium, se combinent avec les sulfates de chaux et de plomb pour former des sels doubles que l'eau décompose.

(*b*) Les sulfates de sodium et de lithium n'entrent pas en combinaison avec les sulfates de chaux ou de plomb.

6. (*a*) Les chlorures de potassium, de rubidium, de césium et d'ammonium cristallisent toujours anhydres.

(*b*) Les chlorures de sodium et de lithium peuvent retenir $4^{éq}$ d'eau : celui de sodium vers — 12°, celui de lithium aux environ de +10°.

7. (*a*) Les bromures et iodures de potassium, de rubi-

dium, de césium et d'ammonium cristallisent anhydres comme les chlorures.

(*b*) Au contraire, les bromures et iodures de sodium et de lithium peuvent, comme les chlorures correspondants, cristalliser en tables hexagonales renfermant $4^{éq}$ d'eau.

8. (*a*) Les chloroplatinates de potassium, de rubidium, de césium et d'ammonium sont des corps toujours anhydres, cristallisant en octaèdres réguliers; tous sont très peu solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool.

(*b*) Les chloroplatinates de sodium et de lithium sont des sels toujours hydratés, cristallisant l'un et l'autre avec $6^{éq}$ d'eau; ils sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

9. (*a*) Les fluorures de potassium et d'ammonium, et probablement ceux de rubidium et de césium, sont très solubles dans l'eau. Ils cristallisent hydratés à basse température, et l'on peut les obtenir anhydres dans des liqueurs chaudes.

(*b*) Les fluorures de sodium et de lithium cristallisent toujours anhydres; ils sont très peu solubles dans l'eau.

10. (*a*) Les phosphomolybdates de potassium, de rubidium, de césium et d'ammonium sont insolubles dans l'eau.

(*b*) Les phosphomolybdates de soude et de lithine sont, au contraire, solubles dans ce liquide.

11. On peut observer encore que le potassium, le rubidium, le césium, sont des substances très oxydables, tandis que le sodium et le lithium le sont beaucoup moins; que le plus réfractaire des premiers fond à 62°, tandis que le sodium se liquéfie à 95° et le lithium à 180° seulement; que les premiers distillent vers le rouge en donnant des vapeurs colorées, pendant que les seconds ne bouillent qu'au rouge vif, en émettant des vapeurs incolores, etc.

Les différences qui viennent d'être énumérées sont fort nettes, et, sans leur attribuer plus d'importance qu'il ne

convient, elles conduisent à écarter l'un de l'autre le potassium et le sodium, ainsi que les corps analogues à chacun d'eux; par suite, à diviser le groupe des métaux alcalins en deux sections plus homogènes renfermant l'une le *potassium*, le *rubidium*, le *césium* et l'*ammonium*, tandis que le *lithium* et le *sodium* viennent constituer la seconde.

## SUR DEUX PROPRIÉTÉS DES URÉTHANES DE LA SÉRIE GRASSE;

PAR M. ARTH.

En étudiant les réactions que présente le composé $C^{1}H^{19}AzO^{2}$ obtenu par l'action du cyanogène sur le bornéol sodé, M. Haller a trouvé (1) que, sous l'influence de la potasse alcoolique employée molécule à molécule, ce produit se dédouble, ainsi que le ferait un éther cyanique, en alcool campholique, eau et cyanate de potassium, suivant l'équation

$$C^{11}H^{19}AzO^{2} + KOH = COAzK + H^{2}O + C^{10}H^{18}O.$$

J'ai constaté, de mon côté, un fait identique avec un dérivé du menthol qui répond à la formule $C^{11}H^{21}AzO^{2}$ et que l'on obtient par le même procédé (2). Ces deux substances offrent en même temps les caractères des éthers carbamiques dont elles possèdent la composition. Mais cette transformation n'avait jamais été signalée, que je sache, parmi les propriétés des uréthanes obtenues avec les

(1) HALLER, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 1513, et t. XCIV, p. 869 et suivantes.

(2) ARTH, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 872.

alcools de la série éthylique; aussi ai-je pensé qu'il ne serait pas sans intérêt de rechercher si ce dédoublement appartient généralement à tous les éthers carbamiques, ou bien si on doit le considérer comme particulier aux deux composés dont j'ai parlé plus haut.

A cet effet, j'ai soumis quelques uréthanes de la série grasse à l'action de la potasse en solution alcoolique, de manière à ne laisser aucun doute sur la généralité de cette décomposition pour cette classe de produits. J'ai opéré sur les carbamates d'éthyle, d'isobutyle, d'amyle et de capryle. Le premier a été obtenu d'abord par l'action de l'alcool absolu sur l'azotate d'urée, puis au moyen de l'éther chloroxycarbonique et de l'ammoniaque; les autres, en faisant agir le chlorure de cyanogène sur les alcools correspondants.

Tous ces composés, chauffés dans un appareil à reflux, pendant une heure environ, avec de la potasse en solution alcoolique et molécule à molécule, fournissent un abondant dépôt de cyanate de potassium avec régénération de l'alcool primitif.

Pour caractériser le cyanate potassique, on l'a toujours transformé en *urée*.

Je me suis assuré, en effet, qu'il était très difficile d'amener à un état de pureté satisfaisant ce sel dont l'altération est très rapide. Les dosages d'azote ou de potassium que j'ai exécutés, sur des préparations ayant subi plusieurs cristallisations dans l'alcool, offrent des nombres voisins de ceux indiqués par la théorie; cependant les différences dépassent celles qui résultent des erreurs ordinaires d'analyse.

Ainsi, j'ai trouvé :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Substance..... | 0,5770 | 0,6317 |
| Az..... | 0,1130 | » |
| K..... | » | 0,2992 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | | Calculé pour CO Az K. |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| Az..... | 16,1 | » | 17,28 |
| K..... | » | 47,36 | 48,14 |

L'urée, au contraire, est facile à purifier et à reconnaître par son point de fusion et par les réactions que produisent le nitrate mercurique, l'hypobromite de sodium, etc.

L'étude de ces corps appartenant aux premiers termes saturés de la série grasse et que l'on a l'habitude de prendre comme types dans les réactions des composés organiques, fait donc voir que les éthers carbamiques se décomposent d'une façon générale, dans les conditions indiquées, selon l'équation

$$CO\begin{cases} AzH^2 \\ O.C^nH^{2n+1} \end{cases} + KOH = CO\,Az\,K + H^2O + C^nH^{2n+1}OH.$$

Une autre observation se présente à propos de l'éther caprylique.

On sait déjà que certains composés carbamiques peuvent éprouver, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, une transformation partielle donnant naissance à de l'acide cyanique ou à son polymère l'acide cyanurique. C'est ainsi que le carbamate de sodium chauffé fournit un résidu contenant du cyanate ; de même, si l'on essaye de distiller sous la pression ordinaire les éthers carbamiques du bornéol (1) et du menthol (2), il reste dans la cornue de l'acide cyanurique ; les carbamates formés par les premiers alcools saturés de la série grasse distillent au

(1) HALLER, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 1513, et t. XCIV, p. 869 et suivantes.

(2) ARTH, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 872.

contraire sans altération. Il est probable que cette différence est due simplement à l'élévation assez considérable du point d'ébullition des dérivés du bornéol et du menthol, cette température ne pouvant être atteinte avant de provoquer la décomposition du produit, tandis que les uréthanes connues de la série éthylique distillent auparavant. On pouvait donc s'attendre à retrouver la même propriété en étudiant dans cette série des termes renfermant un plus grand nombre d'atomes de carbone et possédant, par suite, un point d'ébullition plus élevé que les premiers. C'est dans ce but que j'ai préparé un carbamate d'octyle, non décrit à ma connaissance, en me servant de la réaction connue du chlorure de cyanogène sur l'*alcool caprylique* extrait de l'huile de ricin.

Pour obtenir ce produit, on sature l'alcool de chlorure de cyanogène gazeux, puis on chauffe le liquide en vase clos à 100° pendant douze à quinze heures environ. Il se forme un volumineux dépôt de chlorure ammonique, et à l'ouverture des matras on constate le dégagement d'un peu d'acide carbonique. Le liquide filtré est ensuite soumis à la distillation fractionnée dans le vide ($20^{mm}$), l'alcool non attaqué passe entre 85° et 90°, puis le thermomètre monte et se fixe vers 135°. A ce moment, la portion distillée se solidifie dans l'allonge. Cette substance est complètement insoluble dans l'eau froide, presque insoluble dans l'eau bouillante, mais se dissout très facilement dans l'alcool qui l'abandonne en cristaux déliés, incolores, fondant à 54°-55°. Les nombres fournis par l'analyse concordent avec la composition de l'uréthane octylique.

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Substance..... | 0,3752 | 0,4132 |
| $CO^2$..... | 0,8553 | » |
| $H^2O$..... | 0,3766 | » |
| Az..... | » | 0,03375 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C^9H^{19}AzO^2$. |
| C..... | 62,16 | » | 62,42 |
| H..... | 11,15 | » | 10,98 |
| Az..... | » | 8,16 | 8,09 |

Chauffé au bain d'huile dans une cornue, ce corps distille à 230°-232° ; cependant, lorsqu'il ne passe plus rien, on trouve dans l'appareil un résidu brun, dont le poids s'est élevé à 0,5 à peu près pour 8$^{gr}$ de carbamate employé. Ce résidu dissous dans l'eau bouillante a fourni par refroidissement une cristallisation en aiguilles parfaitement blanches, donnant très nettement les caractères de l'*acide cyanurique*.

Cette observation justifie, par conséquent, les prévisions énoncées plus haut et montre que les éthers carbamiques du bornéol et du menthol n'offrent que les caractères des autres composés de cette catégorie lorsqu'on les étudie dans les mêmes conditions.

# DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR L'AIMANTATION;

PAR M. BERSON.

## HISTORIQUE.

1. Le phénomène le plus anciennement connu relativement au sujet qui va m'occuper, c'est la disparition de l'aimantation d'un barreau d'acier au rouge.

Il semble qu'on se soit contenté de la connaissance de ce fait jusqu'en 1825, époque à laquelle Kuppfer, professeur à l'Université de Kazan, a étudié comment varie la force attractive qu'un aimant exerce sur un barreau d'acier aimanté dont la température s'élève de 13° à 80° Réaumur. La conclusion est que « les décroissements de la force d'un barreau aimanté sont en raison simple des accroissements de la chaleur (1) ».

La question en reste là jusqu'en 1857. M. Dufour, de Genève, reprend alors le même sujet que Kuppfer et reconnaît que la loi énoncée par ce physicien est inexacte, mais ne la remplace par aucune autre loi simple (2).

La même année, Wiedemann soumet un barreau aimanté à des alternatives d'échauffement et de refroidissement et détermine les variations correspondantes du moment magnétique (3).

Plus tard (1873-1874), M. Rowland publie les résultats de l'étude qu'il a entreprise (4) sur la perméabilité magné-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXX; 1825.

(2) *Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève*, t. XXXIV, p. 295; 1857.

(3) *Annales de Poggendorff*, t. C, p. 325.

(4) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XLVI, p. 140, et t. XLVIII, p. 321.

tique du fer, de l'acier, du nickel et du cobalt. Dans la seconde partie de son travail, où il s'attache plus spécialement au nickel et au cobalt, il opère à deux températures différentes, l'une qui est la température ordinaire, l'autre de 220° ou 230°. Mais la particularité la plus curieuse, pour le nickel du moins, a échappé à cet habile expérimentateur, puisque, comme nous le verrons dans la suite de cette étude, c'est précisément au-dessus de cette température que les variations de l'aimantation du nickel sont très marquées.

En 1876, M. Gaugain, à propos de ses recherches sur les divers procédés d'aimantation (1), traite de l'influence de la température sur l'aimantation de l'acier; il étudie un assez grand nombre de cas particuliers, mais en se contentant souvent d'indications générales sur la marche du phénomène et sur la température.

La même année, M. L. Favé (2) énonce, relativement à l'aimantation de l'acier, plusieurs faits, dont quelques-uns au moins avaient été signalés déjà par M. Wiedemann.

M. Giuseppe Poloni publie en 1878 un Mémoire (3) sur les variations qu'éprouve le magnétisme d'un barreau d'acier une fois aimanté, dont la température varie constamment entre les mêmes limites, l'une qui a été de 20° ou 25°, l'autre de 100°, 150°, 200° ou même 300° dans ses diverses séries d'expériences. Dans un deuxième Mémoire publié en 1882 (4), M. Poloni expose les résultats de ses recherches sur les variations dans la distribution du magnétisme d'un barreau d'acier qui, une fois aimanté à

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII, p. 685; 1876, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII, p. 289.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII; 1876.

(3) *Nuovo Cimento*, 1878.

(4) *Reale Accademia dei Lincei*; 1882.

la température ordinaire, est porté ensuite à des températures plus ou moins élevées.

Enfin, on trouve dans les *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* du mois de mai de l'année 1885 une étude de MM. Trowbridge et Mc Rae, intitulée *Effet de la température sur la perméabilité magnétique du fer et du cobalt.* Pour le fer, les mesures ont été effectuées entre — 40° et + 280°; pour le cobalt, il semble qu'on ait laissé de côté les effets de la température pour ne s'occuper que des effets de la trempe.

2. Le problème que je me suis proposé et que je crois avoir résolu est le suivant. Un barreau d'un métal magnétique, dans des conditions de trempe constantes, est successivement porté dans le même champ magnétique à des températures différentes; déterminer d'abord l'aimantation totale qu'il prend dans chaque cas, puis l'aimantation permanente qui lui reste, à la même température, dès que la force magnétisante a été supprimée. Je déduis de là par différence l'aimantation temporaire.

J'ai divisé mon travail en deux Parties. Dans la première, je me suis occupé uniquement des variations du moment magnétique d'un même barreau dans les conditions que je viens d'indiquer. Dans la seconde Partie, je me suis proposé d'étudier les variations dans la quantité et la distribution du magnétisme du barreau.

Mes recherches ont porté à la fois sur le fer, le nickel, le cobalt et l'acier.

# PREMIERE PARTIE.

## VARIATIONS DES MOMENTS MAGNÉTIQUES TEMPORAIRE ET PERMANENT D'UN BARREAU AIMANTÉ AVEC LA TEMPÉRATURE.

## CHAPITRE PREMIER.

### MÉTHODE ET APPAREIL.

3. *Méthodes antérieurement employées.* — Plusieurs méthodes ont été employées pour la détermination directe du moment magnétique d'un barreau.

La première en date est la méthode des oscillations de Coulomb, qui a été aussi employée par Kupffer. M. Dufour s'en est servi aussi, mais en fixant le barreau étudié sous un pendule magnétique auxiliaire.

La méthode connue sous le nom de *méthode de Gauss* a surtout été employée par les Allemands, Müller, Wiedemann, Frankenheim, Weber, von Quintus Icilius, avec quelques différences de détail dans la disposition, mais toujours comme méthode de comparaison; ce n'est que plus tard que, des expériences de Weber et de von Quintus Icilius, MM. Kirchhoff et Stoletow ont tiré des nombres absolus.

M. Bouty (1) a exposé une méthode élégante qui consiste à fixer horizontalement par leur milieu sur un axe vertical mobile et dans deux plans verticaux rectangulaires un barreau auxiliaire qui servira de terme de comparaison et le barreau étudié, à une distance suffisante l'un de l'autre pour qu'ils ne s'influencent pas récipro-

(1) *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. IV, n° 1, p. 12.

quement; en appelant M et $m$ les moments magnétiques de ces barreaux et $\alpha$ l'angle que fait le premier avec le méridien magnétique dans la position d'équilibre du système, on a la relation

$$m = \mathrm{M} \operatorname{tang} \alpha.$$

Pour un autre barreau de moment magnétique $m'$, on aurait

$$m' = \mathrm{M} \operatorname{tang} \alpha',$$

d'où

$$\frac{m}{m'} = \frac{\operatorname{tang} \alpha}{\operatorname{tang} \alpha'}.$$

Les méthodes de Coulomb et de M. Bouty ne s'appliqueraient que difficilement à la mesure d'un moment magnétique total, surtout à des températures autres que la température ordinaire.

4. Il m'a semblé que la méthode de Gauss, surtout pour des expériences purement comparatives comme celles que je me proposais d'effectuer, donnerait de bons résultats. Elle présente du reste toute la commodité désirable pour faire varier la température du barreau, et c'est à elle que je me suis définitivement arrêté.

5. *Exposé de la méthode.* — Elle consiste, comme chacun sait, à mesurer la déviation que produit sur une aiguille de déclinaison l'aimant que l'on étudie et qui est placé horizontalement dans un plan perpendiculaire au méridien magnétique, passant par le milieu de l'aiguille de déclinaison; la tangente de la déviation ou, si cet angle est petit, la déviation elle-même, est proportionnelle au moment magnétique du barreau.

Il n'y a pas à se préoccuper des variations que peut subir pendant la durée des expériences le moment magnétique de l'aiguille déviée, puisque ce moment n'intervient pas

dans la formule qui donne la déviation

$$R^3 \operatorname{tang} \alpha = \frac{2M}{H}\left(1 + \frac{a^2}{R^2}\right),$$

dans laquelle

R est la distance des centres du barreau et de l'aiguille,
$\alpha$ la déviation,
M le moment magnétique du barreau déviant,
H la composante horizontale terrestre,
$\frac{a^2}{R^2}$ un terme de correction très petit et dont les variations pendant la durée des expériences sont absolument négligeables.

Des deux positions que Gauss donne au barreau déviant, j'ai choisi naturellement celle qui donne la plus grande déviation, c'est-à-dire que j'ai placé ce barreau dans un plan passant par le milieu de l'aiguille déviée et perpendiculaire au plan du méridien magnétique.

6. Le champ magnétique auquel j'ai soumis mes divers barreaux est le champ intérieur d'une bobine cylindrique parcourue par un courant puissant. Les différentes bobines que j'ai employées ont toujours eu une longueur égale au moins au double, souvent au triple de la longueur du barreau qu'elles aimantaient. La région du champ ainsi utilisée était donc parfaitement uniforme, de sorte que de petits déplacements relatifs de la bobine et du barreau laissaient ce dernier soumis à la même force magnétisante.

7. *Description de l'appareil.* — L'appareil qui a servi à mes expériences comprend donc essentiellement :

1° Une pile destinée à donner un courant dont l'intensité, qui doit rester constante, est réglée au moyen d'un rhéostat et d'un galvanomètre;

2° Une cage contenant une aiguille de déclinaison dont on peut lire les déviations;

3° Une bobine destinée à recevoir le barreau à étudier et plongée dans un bain dont on peut déterminer la température.

8. La pile que j'ai employée est une pile de Bunsen dont le nombre des éléments a varié de 6 à 10. Les deux électrodes sont en communication avec un commutateur-interrupteur. Un peu au delà du commutateur je place sur le circuit un petit rhéostat à charbon. Du rhéostat, le courant se rend à la bobine pour revenir au commutateur et à la pile. Mais, entre le rhéostat et la bobine, j'ai établi une très faible dérivation sur laquelle j'ai placé un galvanomètre de chaleur rayonnante, à bobine large et plate, ce qui lui laisse une grande sensibilité, même quand il indique une forte déviation.

Ce galvanomètre portait avant mes expériences deux aiguilles formant un système quasi astatique. J'ai enlevé l'aiguille supérieure et je l'ai remplacée par une tige fine de verre coloré. J'ai rendu ainsi les indications du galvanomètre indépendantes du magnétisme de l'aiguille restante.

Comme je ne me proposais pas de déterminer des intensités de courant, mais seulement de vérifier la constance d'un courant, je n'ai pas cherché à donner à l'aiguille de verre du galvanomètre la plus grande finesse possible pour la ramener constamment à coïncider avec un trait de la graduation. J'ai cru préférable de lui donner un diamètre appréciable et d'amener toujours un de ses bords en coïncidence avec le trait fixé. Je ne crois pas avoir jamais commis ainsi une erreur de $\frac{1}{20}$ de degré et, comme j'ai généralement opéré sur des déviations galvanométriques supérieures à 45°, ces déviations n'auront pas varié de $\frac{1}{900}$ de leur valeur pendant la durée de chaque expérience; il en résulte pour le courant et, par suite, pour le champ magnétique une constance plus que suffisante pour mes déterminations.

9. La cage qui contient l'aiguille de déclinaison est en

cuivre rouge, afin d'éliminer la présence du fer que l'on trouve toujours en petite quantité dans le laiton. Elle porte une fenêtre circulaire fermée par une glace. Sur un trou percé au centre de la paroi supérieure est fixé un tube de verre terminé par une pince métallique qui porte un fil de cocon. C'est à ce fil de cocon qu'est suspendu un étrier destiné à recevoir l'aiguille. A la partie inférieure de l'étrier est fixé un miroir concave dans lequel vient se réfléchir la graduation d'une échelle dont le milieu est au foyer principal du miroir. Une lunette visant à l'infini est disposée de façon à permettre de voir l'image des divisions de l'échelle dans le miroir. La graduation est faite sur une lame d'ivoire fixée en son centre à une lame rigide en cuivre rouge ; cette lame de cuivre porte à chacune de ses extrémités une vis dont la pointe vient presser contre la lame d'ivoire et permet de lui donner la courbure convenable pour que l'œil placé à l'oculaire de la lunette aperçoive aussi nettement les divisions extrêmes de l'échelle que les divisions centrales.

L'échelle est divisée en demi-millimètres que je lis à moins de $\frac{1}{20}$ près. Dans mes expériences, beaucoup des déviations lues sont supérieures à 20 demi-millimètres ; l'erreur relative commise pour l'ensemble des deux lectures est donc moindre que $\frac{1}{200}$.

10. La construction de la bobine m'a présenté beaucoup de difficultés. Aux températures élevées auxquelles j'opère, la soie en effet se carbonise, lors même que la bobine est plongée dans un bain de paraffine, de sorte que les spires voisines sont isolées imparfaitement les unes des autres et que le courant, au lieu de suivre uniquement l'hélice, parcourt partiellement la bobine en ligne droite. Si encore la fraction du courant qui circule hélicoïdalement restait constante pendant une série d'expériences, il n'y aurait là d'autres inconvénients que la perte d'une certaine partie du courant de la pile. Mais il n'en est pas ainsi :

l'imperfection de l'isolement des spires voisines est elle-même variable, quoique la déviation galvanométrique soit ramenée constamment à la même valeur.

J'ai essayé d'obvier à cette cause capitale d'erreur, en construisant une bobine d'une seule couche de spires, le pas de l'hélice étant plus grand que le diamètre du fil. Cette précaution n'est pas suffisante, parce que la soie, en se carbonisant, projette de chaque côté de la spire des filaments qui atteignent les spires voisines.

J'ai été amené en définitive à construire ma bobine de la façon suivante. Un tube de verre, dont le diamètre intérieur est un peu plus grand que le diamètre du barreau, porte à chaque extrémité un bourrelet et une petite borne. Sur ce tube j'enroule en hélice un fil de cuivre qui n'est recouvert ni de soie ni d'aucune autre substance isolante, et je donne au pas une valeur notablement plus grande que l'épaisseur du fil. Les petites bornes de verre servent à fixer les extrémités de la bobine, de façon à l'empêcher de se dérouler. Les bourrelets en verre permettent de placer cette bobine dans l'intérieur d'un cylindre métallique, sans qu'il y ait contact du cylindre avec le fil de l'hélice.

Il y avait lieu de craindre que, en raison de la différence entre les dilatations du cuivre et du verre, les spires de la bobine ne vinssent à se déjeter et à se toucher pendant l'échauffement. J'ai constaté, en effet, qu'il en est ainsi lorsque les spires ne sont pas appliquées exactement contre le verre à froid. Mais lorsque la bobine a été fabriquée en tendant fortement le fil et que le pas de l'hélice est assez grand, la différence des dilatations du cuivre et du verre ne suffit pas pour amener deux spires voisines au contact. Je l'ai vérifié en constatant que l'action de la bobine sur l'aiguille déviée est indépendante de la température, quand elle est parcourue par un courant de même intensité. Du reste, pour plus de sécurité encore, dans mes dernières expériences, j'ai coulé du

plâtre entre les spires de la bobine une fois construite.

11. Tout d'abord, je plongeais la bobine dans un bain de paraffine. Mais la paraffine, portée à haute température, se carbonise et devient conductrice, ce qui introduit une nouvelle cause d'erreur très appréciable. J'ai donc placé la bobine à l'intérieur d'un cylindre en cuivre rouge; ce cylindre est fixé dans l'axe d'une cuve cylindrique pleine de paraffine, que je chauffe à la flamme du gaz.

12. *Mesure de la température.* — Une bonne détermination de la température a été une des opérations qui m'ont arrêté le plus longtemps pendant le cours de mes expériences préliminaires.

En effet, même avec une seule couche de spires séparées, la bobine peut s'échauffer très vite bien au-dessus de la température du bain, par suite du passage du courant. J'ai été amené ainsi à placer le thermomètre à l'intérieur de la bobine elle-même, au contact du barreau dont je veux déterminer la température.

J'avais commencé par employer, pour la lecture des déviations, la méthode statique, c'est-à-dire que je mesurais la déviation de l'aiguille aimantée dans la position d'équilibre. J'arrêtais les oscillations de cette aiguille au moyen d'un aimant pliant, de façon à faire passer le courant le moins longtemps possible. J'avais soin aussi d'opérer au voisinage d'une température stationnaire et de ne fermer le circuit qu'au moment où le thermomètre commençait à baisser, de façon à compenser partiellement par la chaleur due au courant la perte de chaleur due au rayonnement. Malgré ces précautions, la température montait toujours de 7° ou 8° pendant les lectures nécessaires à chaque détermination. Or, comme je le montrerai dans la suite, l'aimantation que prend un barreau est notablement affectée par les variations de température qui se produisent pendant l'action de la force magnétisante. J'ai dû par conséquent abandonner cette méthode.

Dans mes expériences finales, qui sont relatées ici, j'ai déterminé la position de l'aiguille déviée par la lecture de trois élongations successives. Le courant ne passe ainsi que cinq ou six secondes et n'élève pas d'une manière appréciable la température du barreau.

13. *Description d'une opération.* — L'aimantation que prend un barreau sous l'influence d'une force magnétisante donnée peut se décomposer en deux parties : 1° l'*aimantation temporaire*, qui disparaît dès qu'on a supprimé la force ; 2° l'*aimantation permanente* ou résiduelle, qui persiste quand la force magnétisante cesse d'agir. Leur somme forme l'aimantation totale. Je détermine successivement les éléments nécessaires pour calculer ces trois quantités. Il est bien entendu, d'ailleurs, que je ne m'attache à l'aimantation permanente qu'au moment où l'aimantation temporaire disparaît, sans m'occuper des variations postérieures qu'elle subira sous l'influence des trépidations du sol ou de toute autre cause.

Soit $\beta$ la déviation produite par la bobine vide quand elle est parcourue par un courant d'intensité I. Ce nombre étant déterminé une fois pour toutes, j'introduis le barreau dans une position fixe à l'intérieur de la bobine, et je fais passer un courant :

| | | | |
|---|---|---|---|
| + I, | je note une déviation | D | dans un sens |
| o | » | $d$ | » |
| — I | » | D′ | en sens contraire |
| o | » | $d'$ | » |

Le moment magnétique pourra être représenté,

Pour l'aimantation totale, par..... $\dfrac{D+D'}{2} - \beta$ (1)

» permanente, par... $\dfrac{d+d'}{2}$

» temporaire, par.... $\dfrac{D+D'}{2} - \dfrac{d+d'}{2} - \beta.$

(1) La force magnétisante aura toujours une valeur suffisante pour que

En réalité, ce que je détermine directement, ce sont les quatre positions d'équilibre : la première et la troisième me donnent $D+D'$, la deuxième et la quatrième, $d+d'$.

Chaque position d'équilibre est calculée d'après la lecture de trois élongations successives de l'aiguille oscillante. Comme la décroissance n'est pas rapide, on peut admettre qu'en appelant $x_1$, $x_2$, $x_3$ les divisions de l'échelle correspondantes à ces élongations, la division $x$ correspondante à l'équilibre sera donnée par

$$x = \frac{1}{2}\left(\frac{x_1+x_2}{2}+\frac{x_2+x_3}{2}\right) = \frac{x_1+2x_2+x_3}{4}.$$

14. Pour me résumer, je commence par amener la température du bain à être presque stationnaire. Je fais alors passer le courant, dont je règle l'intensité au moyen du rhéostat. Je l'interromps aussitôt et je le fais passer un temps très court en sens contraire. Pendant ce temps le thermomètre a monté encore de 2° ou 3° et est devenu stationnaire. Je ferme alors le circuit de la pile, et je lis trois élongations consécutives; je l'interromps, je lis trois nouvelles élongations; je fais passer le courant en sens contraire et je l'interromps de nouveau, ce qui me fournit six autres élongations. La durée de ces opérations ne dépasse pas une demi-minute et la température ne varie pas en général de plus de 1°.

## CHAPITRE II.

### I. — Fer.

15. Personne, à ma connaissance, ne s'est proposé jusqu'ici l'étude de la variation du moment magnétique d'un barreau cylindrique de fer avec la température. Je reviendrai plus loin sur les travaux de M. Rowland à ce

---

l'aimantation soit voisine de la saturation, de sorte que, au moment où l'on renverse le courant, on produit un moment magnétique égal et de sens contraire au premier.

sujet; il n'a pas du reste porté spécialement son attention sur ce point, comme le montre bien sa conclusion : « La résistance du fer à l'aimantation n'est pas notablement affectée par la température. »

Le petit barreau de fer doux qui m'a servi dans la plupart de mes expériences a une longueur de $7^{cm},58$ et un diamètre de $0^{cm},535$. Avant d'entrer en expérience, il était recuit au rouge-cerise. La bobine employée avait une longueur de $16^{cm},1$; son diamètre moyen était de $0^{cm},96$ et elle comptait 170 spires, c'est-à-dire à peu près une spire par millimètre. Le diamètre du fil étant d'un demi-millimètre, on voit qu'il y avait entre deux spires consécutives un espace d'un demi-millimètre comblé par du plâtre.

Je me suis servi aussi d'un barreau plus grand que j'ai construit moi-même dans une tige de fer quelconque et qui s'est trouvé plus doux que le premier. Il avait $8^{cm},9$ de longueur sur $0^{cm},965$ de diamètre.

Je donne ici plusieurs Tableaux représentant les résultats de quelques séries d'expériences.

TABLEAU I.

| Température. | Aimantation totale. | permanente. | temporaire. |
|---|---|---|---|
| 37° | 35,55 | 0,50 | 35,05 |
| 132 | 35,55 | 0,50 | 35,05 |
| 192 | 35,75 | 0,45 | 35,30 |
| 212 | 35,80 | 0,45 | 35,35 |
| 292 | 36,10 | 0,50 | 35,60 |
| 341 | 35,95 | 0,55 | 35,40 |

TABLEAU II.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 35,20 | 0,50 | 34,70 |
| 112 | 35,20 | 0,50 | 34,70 |
| 207 | 35,30 | 0,40 | 34,90 |
| 252 | 35,85 | 0,45 | 35,40 |
| 272 | 35,70 | 0,55 | 35,15 |
| 302 | 35,70 | 0,60 | 35,10 |
| 342 | 35,70 | 0,60 | 35,10 |

TABLEAU III.

| Température. | Aimantation totale. | permanente. | temporaire. |
|---|---|---|---|
| 24° | 43,60 | 0,95 | 42,65 |
| 105 | 44,30 | 0,95 | 43,45 |
| 185 | 44,60 | 0,90 | 43,70 |
| 238 | 45,40 | 1,00 | 44,40 |
| 290 | 46,00 | 0,80 | 45,20 |
| 312 | 45,80 | 0,90 | 44,90 |

TABLEAU IV.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 30 | 49,45 | 0,30 | 49,15 |
| 127 | 49,50 | 0,25 | 49,25 |
| 192 | 49,55 | 0,20 | 49,35 |
| 322 | 49,70 | 0,30 | 49,40 |

Les trois premières séries ont été effectuées avec le petit barreau, la dernière avec le grand.

Il résulte de ces expériences que l'aimantation totale, qui seule ici est intéressante, est sensiblement indépendante de la température, au moins dans les limites entre lesquelles je suis resté. Elle semble croître très légèrement d'abord avec la température et présenter un maximum vers 300°.

Je ne dirai rien du moment magnétique résiduel : il est trop faible pour qu'on ne puisse mettre les variations indiquées par les Tableaux sur le compte des erreurs de lecture. Le moment magnétique temporaire se comporte, par conséquent, comme le moment magnétique total.

## II. — NICKEL.

16. Le nickel présente des variations beaucoup plus marquées que le fer.

J'ai expérimenté d'abord sur deux barreaux cylindriques: le premier légèrement caverneux, taillé dans de la fonte de nickel, avait une longueur de $7^{cm},60$ et un diamètre égal à $0^{cm},54$ ; le deuxième, bien homogène, taillé dans du nickel fondu, avait $15^{cm},06$ de longueur sur $0^{cm},57$ de diamètre.

J'ai employé ensuite une véritable aiguille prismatique, taillée dans une lame de nickel; sa section carrée avait $0^{cm},2$ de côté et sa longueur était de $18^{cm}$.

TABLEAU V.

Barreau de $7^{cm},6$ de longueur et de $0^{cm},54$ de diamètre.

Intensité approximative du champ : 38 C.G.S.

| | Aimantation | | |
|---|---|---|---|
| Température. | totale. | permanente. | temporaire. |
| 60..... | 15,25 | 2,25 | 13,00 |
| 130..... | 15,85 | 2,25 | 13,60 |
| 202..... | 16,55 | 2,20 | 14,35 |
| 232..... | 16,45 | 2,00 | 14,45 |
| 252..... | 16,10 | 1,80 | 14,30 |
| 267..... | 13,95 | 1,50 | 12,45 |
| 282..... | 8,95 | 0,95 | 8,00 |
| 292..... | 6,80 | 0,50 | 6,30 |
| 302..... | 2,95 | 0,20 | 2,75 |
| 312..... | 1,15 | 0,00 | 1,15 |
| 327..... | 0,05 | » | 0,05 |
| 337..... | 0,00 | » | 0,00 |

Des expériences préalables ont établi que de 0° à 200° et au-dessus, l'aimantation totale croît régulièrement avec la température.

TABLEAU VI.

Barreau de $15^{cm},06$ de longueur et de $0^{cm},57$ de diamètre.

Intensité approximative du champ : 38 C.G.S.

| | Aimantation. | | |
|---|---|---|---|
| Température. | totale. | permanente. | temporaire. |
| 22..... | 34,90 | 14,85 | 20,05 |
| 98..... | 36,50 | 14,75 | 21,75 |
| 195..... | 38,45 | 13,60 | 24,85 |
| 221..... | 38,40 | 12,50 | 25,90 |
| 250..... | 37,10 | 10,65 | 26,45 |
| 274,5..... | 33,15 | 7,90 | 26,25 |
| 298,5..... | 23,45 | 4,50 | 18,95 |
| 321..... | 0,90 | 0,25 | 0,65 |
| 336..... | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

TABLEAU VII.

Aiguille carrée de 18$^{cm}$ de longueur et de 0$^{cm}$,2 de côté.
Intensité du champ : 31,6 C.G.S.

| Température. | Aimantation totale. | permanente. | temporaire. |
|---|---|---|---|
| 0 | | | |
| 36..... | 21,70 | 15,14 | 6,56 |
| 98..... | 22,19 | 14,89 | 7,30 |
| 191..... | 23,15 | 14,53 | 8,62 |
| 217..... | 23,24 | 13,57 | 9,67 |
| 235..... | 22,84 | 12,70 | 10,14 |
| 257..... | 21,90 | 11,33 | 10,57 |
| 279..... | 19,46 | 8,70 | 10,76 |
| 290..... | 8,82 | 2,08 | 6,74 |
| 302..... | 2,17 | 0,38 | 1,79 |
| 339..... | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

De ces Tableaux, il résulte les conséquences suivantes :

1° Le moment magnétique total d'un barreau cylindrique de nickel va en croissant avec la température jusqu'aux environs de 200°, puis décroît constamment; à partir de 290° la décroissance devient très rapide, de telle sorte que ce moment magnétique est nul pour une température inférieure à 340°.

2° Le moment magnétique résiduel va constamment en décroissant quand on chauffe de plus en plus, jusqu'à devenir nul vers la même température que le moment magnétique total.

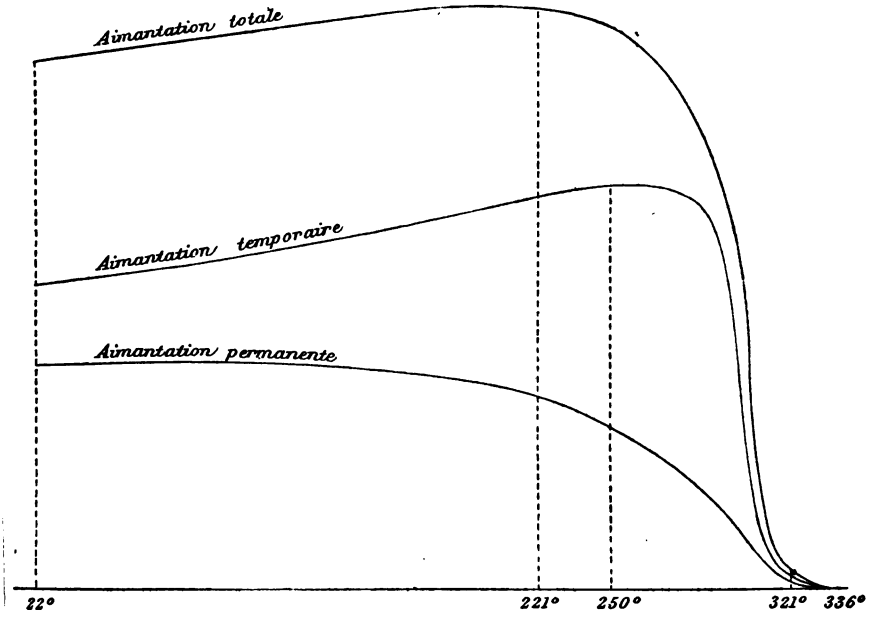
3° Le moment magnétique temporaire commence par croître pour présenter un maximum vers 250° ou 260°, et s'annule ensuite.

La *fig.* 1 donne les courbes représentatives de ces trois aimantations (Tableau VI). L'axe horizontal est l'axe des températures; sur l'axe vertical j'ai porté les moments magnétiques correspondants.

Plücker avait déjà affirmé que la propriété magnétique dans le nickel diminue aux hautes températures; mais,

contrairement à toutes mes expériences, il disait que cette propriété existe encore à 340°. J'attribue cette discordance

Fig. 1.




au fait que le nickel employé par Plücker contenait probablement une quantité appréciable de fer.

17. *Aimantation à froid et échauffement.* — Les variations considérables que subit l'aimantation du nickel, quand on le soumet à une même force magnétisante à diverses températures, m'ont engagé à rechercher ce que devient l'aimantation permanente une fois acquise, lorsqu'on fait varier la température sans faire agir de nouveau la force magnétisante.

Voici un Tableau qui rapporte les résultats de trois séries d'expériences dans lesquelles j'ai aimanté le barreau à une température donnée pour le chauffer ensuite.

TABLEAU VIII.

Aimantation

| à 30°. | | à 220°. | | à 280°. | |
|---|---|---|---|---|---|
| o | | o | | o | |
| 30.... | 6,00 | 220.... | 3,80 | 280.... | 1,95 |
| 100.... | 5,45 | 237.... | 3,30 | 300.... | 1,40 |
| 173.... | 4,70 | 253.... | 2,80 | 309.... | 0,90 |
| 205.... | 4,05 | 268.... | 2,30 | 319.... | 0,40 |
| 230.... | 3,60 | 282.... | 1,80 | 328.... | 0,10 |
| 252.... | 3,15 | 294.... | 1,30 | 335.... | 0,00 |
| 268.... | 2,60 | 304.... | 0,80 | » | » |
| 281.... | 2,15 | 316.... | 0,30 | » | » |
| 289.... | 1,75 | 330.... | 0,00 | » | » |
| 299.... | 1,20 | » | » | » | » |
| 307.... | 0,70 | » | » | » | » |
| 320.... | 0,20 | » | » | » | » |
| 330.... | 0,00 | » | » | » | » |

Quelle que soit la température d'aimantation, le phénomène reste sensiblement le même : dans les trois cas, pendant l'échauffement il y a diminution continue du moment magnétique permanent, qui s'annule vers 330° [voir *fig.* 2 (1)].

18. *Aimantation à chaud et refroidissement.* — Voici maintenant les résultats d'autres séries d'expériences dans lesquelles, après avoir aimanté à une température donnée, j'ai laissé le nickel se refroidir lentement.

TABLEAU IX.

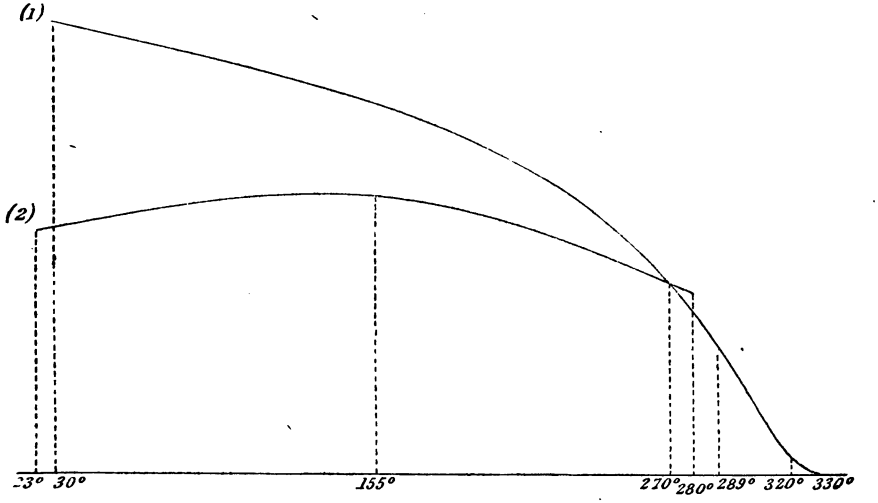
Aimantation

| à 200°. | | à 280°. | | à 280°. | | à 290°. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| o | | o | | o | | o | |
| 200... | 4,00 | 280... | 1,95 | 280... | 2,35 | 290... | 1,15 |
| 150... | 4,35 | 266... | 2,15 | 270... | 2,50 | 246... | 1,35 |
| 90... | 4,60 | 245... | 2,40 | 258... | 2,75 | 206... | 1,50 |
| 46... | 4,45 | 225... | 2,65 | 234... | 3,00 | 146... | 1,65 |
| 39... | 4,35 | 190... | 2,85 | 212... | 3,25 | 40... | 1,50 |
| » | » | 163... | 3,00 | 180... | 3,50 | » | » |
| » | » | 37... | 2,75 | 155... | 3,65 | » | » |
| » | » | » | » | 23... | 3,15 | » | » |

Dans toutes ces colonnes, l'aimantation croît d'abord pendant le refroidissement, elle décroît ensuite aux températures voisines de la température ordinaire, mais pour conserver en définitive un moment magnétique supérieur à celui qu'elle avait pris à la température d'aimantation.

Les *fig.* 2 (2) représente les variations de ce moment magnétique permanent.

Fig. 2.




19. *Aimantation nulle au-dessus de* 340°. — Il m'a paru intéressant aussi de rechercher si le nickel, qui perd toute propriété magnétique vers 330°, ne devient pas diamagnétique à des températures plus élevées. Ici, j'ai été obligé d'abandonner ma méthode générale. Au lieu de continuer à employer le procédé d'aimantation par les courants, j'ai placé le barreau de nickel dans le champ magnétique qui s'étend entre les pôles des électro-aimants de Faraday. On sait que les aiguilles diamagnétiques, mobiles autour de leur centre de gravité entre deux pôles de noms contraires, se dirigent dans un plan perpendi-

culaire à la ligne des pôles. Si donc le nickel est diamagnétique aux hautes températures, sa direction entre les pôles de l'électro-aimant de Faraday devra l'indiquer.

Comme les aiguilles diamagnétiques ne se dirigent pas dans un champ uniforme, j'ai adapté aux pôles de l'électro-aimant des armatures en pointes mousses.

Entre ces pointes, j'ai installé le pivot qui sert ordinairement dans les expériences de pyro-électricité.

Je chauffe le barreau au rouge dans un fourneau et je le place sur le pivot, pendant qu'un fort courant passe dans les électro-aimants. Je constate alors que, pendant son refroidissement, le barreau ne se dirige pas, sinon lorsqu'il est redevenu sombre : il se met alors suivant la ligne des pôles.

Il semble donc que le nickel perde toute propriété magnétique vers 330° et en reste dépourvu entre cette température et celle du rouge. J'avoue que je ne suis pas absolument convaincu, et il y a lieu de croire qu'avec un mode de suspension moins imparfait on constaterait que le nickel ne présente pas de discontinuité au point de vue de l'aimantation, et qu'il devient diamagnétique quand il a cessé d'être paramagnétique.

20. *Oscillations de température.* — Lorsque le nickel a été aimanté à une certaine température et qu'il subit des alternatives d'échauffement et de refroidissement, son moment magnétique permanent oscille : il est toujours plus grand à froid qu'à chaud; mais, aux températures basses comme aux températures élevées, il diminue progressivement à mesure qu'augmente le nombre des refroidissements et des échauffements. Voici les résultats de deux séries d'expériences, le barreau ayant été aimanté à chaud :

TABLEAU X.

| Aimantation à 292°. | | Aimantation à 246°. | |
|---|---|---|---|
| 292°. | 17°. | 246°. | 16°. |
| 2,05 | 2,280 | 3,55 | 4,30 |
| 1,30 | 1,620 | 2,90 | 3,95 |
| 0,85 | 1,050 | 2,75 | 3,70 |
| 0,55 | 0,825 | » | » |
| 0,375 | 0,670 | » | » |

On voit qu'à la température ordinaire le moment magnétique est toujours supérieur aux deux moments à haute température entre lesquels il est compris, et que l'aimantation aux températures basses baisse moins rapidement qu'aux hautes températures.

21. Si maintenant on aimante à froid, on obtient un phénomène absolument analogue.

TABLEAU XI.

| Aimantation à 16°. | | Aimantation à 17°. | |
|---|---|---|---|
| 16°. | 246°. | 17°. | 232°. |
| 5,95 | 2,45 | 5,30 | 2,65 |
| 4,00 | 2,30 | 3,95 | 2,55 |
| 3,85 | » | 3,75 | 2,45 |
| 3,75 | 2,15 | 3,60 | 2,35 |
| 3,75 | 2,15 | 3,50 | 2,35 |
| » | » | 3,45 | » |

Ici, les moments magnétiques tendent rapidement vers des limites fixes, après quelques alternatives d'échauffement et de refroidissement, le plus grand des moments à chaud étant plus petit que le plus petit des moments à froid.

Ces oscillations du moment magnétique avec la température ne sauraient mieux se comparer qu'aux oscillations de direction que prennent les particules de limaille de fer qu'on projette sur une lame de verre pour la for-

mation d'un spectre magnétique; en raison du frottement, ces particules conservent d'abord la direction qu'elles avaient au moment de leur chute; si alors on frappe à petits coups la lame de verre avec un corps dur, les particules, à chacun des chocs, s'orientent à nouveau en se rapprochant de la tangente à la ligne de force, qu'elles atteignent enfin comme position limite. L'assimilation est d'autant plus complète qu'on introduit généralement dans les théories sur le magnétisme une sorte de frottement moléculaire, sous le nom de *force coercitive*.

L'élasticité de torsion présente aussi une particularité que l'on peut comparer au phénomène qui nous occupe. On sait que, si l'on suspend un corps pesant à un fil métallique et qu'on fasse osciller par torsion avec de grandes amplitudes ce corps autour de l'axe du fil, les mouvements n'ont d'abord rien de régulier et ne prennent leur forme normale qu'au bout d'un certain nombre d'oscillations; à partir de ce moment, ils obéissent aux lois ordinaires de l'élasticité de torsion. De même ici, les moments magnétiques changent continuellement pendant que la température oscille entre deux limites données; ce n'est qu'au bout de quelques oscillations de température que le moment magnétique se met lui-même à osciller entre deux valeurs limites qu'il reprend à chaque fois que la température passe par les mêmes valeurs extrêmes.

### III. — Cobalt.

22. Le cobalt, qui au point de vue chimique a de si grandes analogies avec le nickel, en diffère complètement par ses propriétés magnétiques.

J'ai expérimenté uniquement sur un petit barreau taillé dans de la fonte de cobalt et dont les dimensions sont $7^{cm},60$ de longueur et $0^{cm},57$ de diamètre.

Les Tableaux suivants feront connaître la marche de la variation des moments magnétiques avec la température.

TABLEAU XII.

Intensité du champ : environ 33,4 C.G.S.

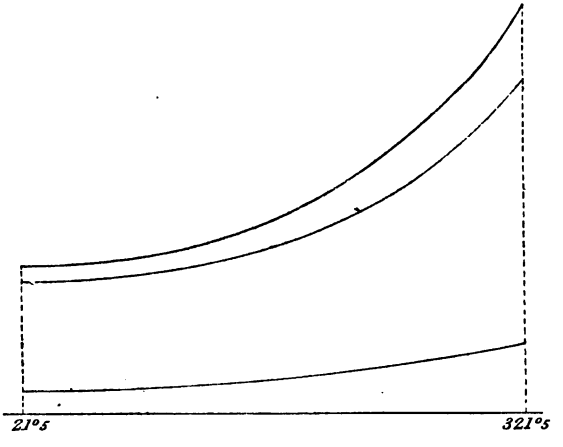
| Température. | Aimantation totale. | permanente. | temporaire. |
|---|---|---|---|
| 21,5° | 3,00 | 0,35 | 2,65 |
| 116..... | 3,30 | 0,45 | 2,85 |
| 230..... | 5,10 | 0,90 | 4,20 |
| 289..... | 6,80 | 1,15 | 5,65 |
| 321,5..... | 8,15 | 1,35 | 6,80 |

TABLEAU XIII.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 26..... | 3,65 | 0,44 | 3,21 |
| 94..... | 4,66 | 0,48 | 4,18 |
| 192..... | 5,89 | 0,70 | 5,19 |
| 240..... | 6,77 | 0,86 | 5,91 |
| 295..... | 8,56 | 1,25 | 7,31 |
| 318..... | 9,41 | 1,30 | 8,11 |

De ces Tableaux il résulte que les moments magnétiques total, permanent et temporaire d'un barreau de

Fig. 3.




cobalt s'accroissent constamment avec la température, au moins jusqu'à 320°, et qu'à cette dernière tempéra-

ture ils ont environ 2,5 fois leurs valeurs à la température ordinaire (voir *fig.* 3).

23. Lorsqu'on fait varier la température d'un barreau de cobalt aimanté préalablement à une température donnée, son aimantation permanente diminue, soit qu'on échauffe, soit qu'on refroidisse à partir de la température d'aimantation.

TABLEAU XIV.

| Aimantation à 22°. | | Aimantation à chaud. | |
|---|---|---|---|
| 0 | | 0 | |
| 22..... | 6,00 | 332..... | 2,825 |
| 107..... | 5,45 | 32..... | 2,100 |
| 132..... | 5,30 | — | |
| 172..... | 5,05 | 327..... | 1,565 |
| 212..... | 4,80 | 17..... | 1,050 |
| 240..... | 4,55 | — | |
| 265..... | 4,35 | 337..... | 2,035 |
| 290..... | 4,10 | 15..... | 1,275 |
| 327..... | 3,65 | | |

24. Mais le magnétisme conservé par un barreau de cobalt à haute température après aimantation à froid ne se comporte pas comme s'il avait été produit à cette température élevée, et inversement. Lorsque la température oscille entre deux valeurs données, le moment magnétique subit aussi des oscillations qui vont s'amortissant et semblent tendre vers des limites distinctes.

TABLEAU XV.

| Aimantation à 17°. | | Aimantation à 12°. | | Aimantation à 332°. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 17°. | 322°. | 12°. | 327°. | 332°. | 17°. |
| 5,55 | 3,225 | 6,00 | 3,65 | 4,50 | 4,30 |
| 3,80 | 2,85 | 4,15 | 3,40 | 3,15 | 4,00 |
| 3,60 | 2,65 | 3,95 | 3,15 | 2,95 | 3,85 |
| 3,50 | 2,65 | 3,75 | » | 2,80 | » |
| 3,45 | » | » | » | » | » |

## IV. — Acier trempé.

25. J'ai expérimenté surtout sur des barreaux, dont le premier avait $7^{cm},6$ de longueur et $0^{cm},58$ de diamètre, le deuxième $11^{cm},0$ de longueur et $0^{cm},61$ de diamètre.

Dans mes premières recherches, les barreaux d'acier étaient préalablement portés au rouge dans la flamme du gaz, puis trempés à l'eau froide et immédiatement soumis à l'expérience. Il en résultait qu'ils ne possédaient pas la même trempe aux diverses températures auxquelles je les soumettais. Aussi ai-je toujours eu dans la suite le soin de leur faire subir après la trempe un recuit à une température au moins égale à la plus élevée qui dût être atteinte dans le cours de mes expériences. Les résultats sont notablement différents des premiers.

Tableau XVI.

Intensité du champ : environ 30 C. G. S.

| | Aimantation | | |
|---|---|---|---|
| Température. | totale. | permanente. | temporaire. |
| $34^{0},5$..... | 99,90 | 13,14 | 86,76 |
| 102,5..... | 103,90 | 12,88 | 91,02 |
| 210,5..... | 109,54 | 12,30 | 97,24 |
| 271..... | 112,72 | 11,94 | 100,78 |
| 336..... | 113,90 | 10,30 | 103,60 |

Tableau XVII.

Intensité du champ : environ 30 C. G. S.

| | Aimantation | | |
|---|---|---|---|
| Température. | totale. | permanente. | temporaire. |
| $18^{0}$..... | 119,50 | 16,40 | 103,10 |
| 91..... | 120,45 | 15,55 | 104,90 |
| 167..... | 124,10 | 14,40 | 109,70 |
| 238..... | 128,43 | 13,62 | 114,81 |
| 307..... | 130,20 | 12,28 | 117,92 |

De ces Tableaux on peut conclure les lois suivantes :

1° Les moments magnétiques total et temporaire d'un barreau d'acier trempé vont constamment en croissant avec la température, au moins jusqu'à 335°, et cet accroissement peut atteindre les $\frac{14}{100}$ de la valeur initiale pour l'aimantation totale, et les $\frac{24}{100}$ pour l'aimantation temporaire.

2° Le moment magnétique résiduel de l'acier trempé décroît constamment quand la température s'élève, et cette diminution peut aller jusqu'aux $\frac{24}{100}$ de la valeur initiale.

Quand on opère sans recuit préalable, ces résultats simples sont masqués par les effets dus à la variation de la trempe.

26. Chacun sait qu'au rouge-cerise l'acier perd tout le magnétisme permanent qu'il pouvait posséder. J'ai voulu vérifier si, à ces hautes températures, il n'était plus possible de lui communiquer temporairement la propriété magnétique. J'ai opéré comme je l'ai indiqué précédemment pour le nickel : j'ai placé entre les pôles des électro-aimants de Faraday un barreau d'acier préalablement porté au rouge blanc ; tant que le barreau a été rouge, le champ magnétique, malgré sa grande intensité, n'a eu aucune action directrice sur lui ; mais le barreau s'est dirigé suivant la ligne des pôles, dès qu'il est devenu sombre. L'acier perd donc complètement la propriété magnétique au rouge ; à ces températures élevées, il ne peut ni garder ni acquérir du magnétisme.

27. *Influence de la variation de température pendant l'aimantation.* — L'aimantation que prend un barreau d'acier sous l'influence d'une force magnétisante donnée ne dépend pas seulement de la température à laquelle on opère, mais encore de la grandeur de la variation de température qui s'est produite pendant l'action de la force magnétisante. Si, par exemple, cette force agit pendant que la température s'élève de 200° à 240°, l'aimantation

finale ne sera pas la même que si elle avait été provoquée à 240° sans que la température s'élevât.

Dans une première expérience, j'ai aimanté à 290° sans variation de température, et j'ai obtenu pour les moments permanent, temporaire et total les nombres

5,05 23,40 28,45;

ayant alors laissé la température s'abaisser jusqu'à 240°, j'ai aimanté de nouveau et, pendant que le courant continuait à passer, j'ai chauffé jusqu'à 290°; j'ai alors obtenu les nombres

8,10 27,00 35,90,

notablement supérieurs aux précédents.

Dans une deuxième expérience, j'ai déterminé l'aimantation totale à 40°, puis j'ai laissé continuer le passage du courant, tout en gardant l'œil à la lunette, jusqu'à ce que la température ait atteint 290°, et j'ai fait alors une nouvelle lecture :

| | |
|---|---|
| Aimantation totale à 40°..... | 16,20 |
| » » 290°..... | 38,15 |

Le rapport de ces deux nombres est 2,35, tandis que dans toutes mes expériences à température stationnaire, même avec des barreaux non recuits, je n'ai jamais pu atteindre un rapport égal à 2.

Il résulte de ce qui précède que l'aimantation d'un barreau d'acier dans un champ magnétique donné est une fonction, non seulement de la température finale, mais encore de la variation de température pendant que la force du champ persiste. Pour étudier l'influence de la température seule, il faut donc faire en sorte que la variation de température soit aussi faible que possible pendant une opération : dans mes expériences, elle n'a généralement pas dépassé 1°.

28. *Aimantation à froid et échauffement.* — L'aimantation permanente de l'acier a déjà été l'objet de recherches nombreuses, en particulier de la part de M. Gaugain et de M. Poloni. Je n'en crois pas moins devoir donner ici les résultats de quelques expériences que j'ai été amené à exécuter à ce sujet.

J'ai commencé par aimanter l'acier à basse température et je l'ai chauffé ensuite progressivement en mesurant le moment magnétique permanent à diverses températures.

TABLEAU XVIII.

Aimantation à 40°.

| Température. | Moment. | Température. | Moment. |
|---|---|---|---|
| 40° | 2,90 | 180° | 1,30 |
| 70 | 2,75 | 200 | 1,00 |
| 100 | 2,50 | 220 | 0,70 |
| 120 | 2,20 | 250 | 0,45 |
| 150 | 1,70 | 300 | 0,30 |

Aimantation à 20°.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 20° | 12,10 | 140° | 8,10 |
| 40 | 11,65 | 160 | 6,80 |
| 60 | 11,05 | 180 | 5,50 |
| 80 | 10,40 | 200 | 3,95 |
| 100 | 9,85 | 220 | 2,10 |
| 120 | 9,10 | 240 | 1,70 |

Le moment magnétique va ainsi en décroissant constamment à mesure que la température s'élève.

29. *Aimantation à chaud et refroidissement.* — Renversons maintenant le problème : aimantons à haute température et laissons l'aimant se refroidir lentement.

TABLEAU XIX.

| Aimantation à 308°. | | Aimantation à 316°. | |
|---|---|---|---|
| 308° | 17,45 | 316° | 14,60 |
| 300 | 17,20 | 241 | 14,40 |
| 292 | 16,95 | 198 | 13,50 |
| 270 | 16,20 | 188 | 12,60 |
| 265 | 15,95 | 183,5 | 11,60 |
| 246 | 15,45 | 179,5 | 10,65 |
| 250 | 14,95 | 175 | 9,70 |
| 245 | 14,45 | 168 | 8,80 |
| 237 | 13,45 | 160,5 | 7,90 |
| 231 | 12,45 | 150,0 | 7,00 |
| 226 | 11,45 | 134 | 6,10 |
| 221 | 10,45 | 112 | 5,20 |
| 216 | 9,45 | 13,5 | 3,15 |
| 211 | 8,45 | | |
| 205 | 7,45 | | |
| 199 | 6,45 | | |
| 190 | 5,40 | | |
| 178 | 4,40 | | |
| 16 | 1,10 | | |

Il y a donc encore diminution dans le moment magnétique quand la température descend au-dessous du point d'aimantation.

Il résulte de là que, un barreau ayant été aimanté à une certaine température, son moment magnétique diminue lorsqu'il s'échauffe ou se refroidit. L'effet de la température est ici tout à fait analogue à l'effet de la torsion; car on sait qu'une barre d'acier, aimantée pendant qu'elle est maintenue dans un état de torsion donné, perd de son magnétisme soit qu'on augmente, soit qu'on diminue cette torsion. Lorsqu'on dispose d'un champ magnétique déterminé, il y a donc intérêt à aimanter l'acier à la température à laquelle il doit être conservé et utilisé.

30. *Influence de la retrempe au moment de l'aimantation.* — On peut cependant employer un artifice qui permet d'avoir à la température ordinaire, avec un champ magnétique donné, un moment magnétique plus grand que si l'on produisait l'aimantation à cette température. J'avais remarqué en effet que, si un barreau d'acier a été trempé fortement et si, sans le recuire, on l'aimante avec une force magnétisante donnée à des températures croissantes, le moment magnétique permanent va croissant jusqu'au moins 240°. Je me suis demandé si, en le retrempant aussitôt après l'aimantation à 240°, je ne lui ferais pas conserver un moment magnétique plus grand que celui qu'il prendrait à la température ordinaire dans le même champ magnétique. Cette vue me semblait conforme aux idées que nous nous faisons des effets moléculaires de la trempe, et elle s'est trouvée vérifiée par l'expérience.

Je commence par aimanter le barreau vers 30° et je mesure son moment magnétique permanent; puis, l'ayant porté à 240°, je l'aimante de nouveau, et je le laisse tomber dans un seau d'eau froide avant de mesurer son moment magnétique. Voici les résultats de trois expériences dans lesquelles j'ai employé des forces magnétisantes différentes (ces forces sont exprimées en unités arbitraires).

| | Moments magnétiques. | | |
|---|---|---|---|
| | Aimantation | | |
| Force magnétisante. | à 35°. | à 240° et retrempe. | Rapport du 2e au 1er. |
| 8,90 | 21,95 | 27,35 | 1,247 |
| 6,90 | 13,30 | 21,10 | 1,586 |
| 5,80 | 10,55 | 19,50 | 1,848 |

Le rapport du deuxième moment magnétique au premier est toujours notablement plus grand que l'unité. Il n'est pas le même dans toutes les expériences, et il est d'autant moindre que la force magnétisante est plus considérable,

c'est-à-dire que l'aimantation est plus proche de la saturation.

En effectuant la retrempe pendant l'aimantation à chaud, j'ai obtenu un moment magnétique plus grand encore. Un barreau d'acier, trempé au rouge et aimanté à froid, a pris un moment égal à 25,40; placé à chaud dans le même champ magnétique et retrempé en même temps, il possédait un moment presque double, égal à 49,45. — Dans une deuxième expérience à 17° et à 240°, j'ai trouvé les nombres 18,35 et 43,35.

Il semble que le refroidissement brusque qui constitue la trempe agisse sur les particules magnétiques pour les maintenir dans une orientation favorable, qu'elles auraient perdue graduellement par un refroidissement lent; ce serait une sorte d'action dérobée, tout à fait analogue à celle qui maintient écartées les molécules des solides trempés.

---

## DEUXIÈME PARTIE.

### INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA DISTRIBUTION DU MAGNÉTISME DANS UN BARREAU CYLINDRIQUE.

---

### CHAPITRE I.

#### MÉTHODE ET APPAREIL.

31. Lorsque l'aimantation d'un corps est uniforme, le seul problème que l'on se puisse poser relativement aux quantités de magnétisme qui y sont réparties, c'est la détermination soit du *coefficient k d'aimantation induite* (1), que l'on appelle aussi *coefficient de Neumann* ou, avec Sir W. Thomson, *susceptibilité magnétique*, soit du *coefficient* $\nu$ *d'induction magnétique* que Sir W. Thomson

(1) *Leçons sur l'électricité et le magnétisme*, par MM. Mascart et Joubert.

désigne sous le nom de *perméabilité magnétique*. L'une de ces quantités se déduit, en effet, immédiatement de l'autre par la relation

$$\nu = 1 + 4\pi k;$$

ce qui permet de calculer la valeur du coefficient

$$h = \frac{\nu - 1}{\nu + 2}$$

ou coefficient de Poisson, qui joue un si grand rôle dans la théorie de Poisson.

32. Lorsqu'on place dans un champ magnétique donné un morceau homogène d'un métal magnétique, l'intensité d'aimantation qu'il prend en chaque point est certainement fonction de la force magnétique en ce point. Or la force magnétique en un point de l'aimant est la résultante de la force du champ et de la force provenant du métal aimanté lui-même. Lors donc même que le champ est uniforme, l'aimantation qui se produit ne l'est pas; pour qu'elle le fût, il faudrait que le morceau de métal, supposé aimanté uniformément, produisît pour tout point intérieur une force constante en grandeur et en direction: la résultante de cette force et de la force du champ serait alors constante en grandeur et en direction pour tout point de l'aimant.

33. On sait qu'une sphère aimantée uniformément produit à l'intérieur une force constante. Il en est de même pour un ellipsoïde aimanté parallèlement à un de ses axes.

Von Quintus Icilius a placé au centre d'une bobine un ellipsoïde de révolution, dont l'axe était parallèle à celui de la bobine. Si l'on appelle I l'intensité d'aimantation, le moment magnétique de l'ellipsoïde est

$$(1) \qquad M = \tfrac{4}{3}\pi a^3(1 - e^2)\,I,$$

$a$ et $e$ étant le demi-axe et l'excentricité. Si $p$ désigne la

force magnétique que produirait à l'intérieur une intensité d'aimantation égale à l'unité, on aura

$$(2) \qquad p = 4\pi \frac{1-e^2}{e^2}\left(\frac{1}{2e}\log\frac{1+e}{1-e} - 1\right);$$

la force produite sera $pI$, et, si F est la force du champ, on aura la relation

$$I = k(F - pI)$$

ou

$$(3) \qquad I = \frac{k}{1+kp} F.$$

On voit que, les dimensions de l'ellipsoïde étant connues ainsi que la force du champ, les équations (1), (2) et (3) permettent de calculer $k$ si l'on a déterminé préalablement M, ce que faisait von Quintus Icilius par la méthode de Gauss.

Weber ayant opéré sur un barreau cylindrique très long par rapport à son diamètre, M. Kirchhoff a pu le considérer comme un ellipsoïde allongé et a tiré ainsi des expériences de Weber des nombres absolus.

M. Rowland a employé un autre procédé qui consiste à enrouler sur un tore du métal qu'il veut étudier une spirale qui servira de bobine magnétisante. Par raison de symétrie, la quantité de magnétisme qui se trouve dans une tranche quelconque d'épaisseur donnée et déterminée par deux sections droites est constante. Mais l'aimantation n'est pas uniforme aux différents points d'une section, et la méthode de van Reese ne donne ainsi qu'une valeur moyenne du coefficient $k$ pour les différents points de la section. Je dois dire cependant que, l'année dernière, MM. Trowbridge et Mc Rae ont constaté que, du moins pour le fer, il ne semble pas y avoir de différences appréciables entre les valeurs de la perméabilité magnétique quand on change le rayon de la section du tore.

34. En réalité, cette recherche d'un coefficient absolu n'a qu'un intérêt secondaire. Les moindres circonstances

physiques ou chimiques suffisent pour altérer très notablement la propriété magnétique, de sorte que le coefficient déterminé pour un échantillon donné d'un métal donné ne sera pas applicable à d'autres échantillons du même métal, ni même à l'échantillon primitif, dont l'état physique ne sera pas resté identique à lui-même.

De plus, le coefficient $k$ est lui-même une fonction de la force magnétisante. Or les aimants employés journellement ont la forme d'un prisme ou d'un fer à cheval, de sorte que la force magnétique à l'intérieur est très variable d'un point à un autre; le coefficient $k$ a donc des valeurs très diverses pour les différentes parties d'un même aimant.

35. Ce qui intéresse plus directement, c'est le champ magnétique extérieur que produit un aimant de forme ordinaire. Ce problème serait complètement résolu si l'on connaissait la distribution du magnétisme dans ce barreau. Les différentes méthodes employées déterminent simplement la composante normale de la force aux différents points d'une même droite parallèle à une génératrice de l'aimant et très voisine de cette génératrice : cette composante normale peut être considérée comme approximativement proportionnelle à la quantité de magnétisme, qui se trouve au point correspondant de l'aimant.

Coulomb a employé pour cette détermination la méthode de la balance de torsion.

M. Jamin lui a substitué la méthode de l'arrachement, trop connue pour qu'il soit besoin d'en rappeler le principe. Comme la précédente, elle s'applique surtout aux aimants permanents.

La méthode de van Reese, consistant à mesurer le flux d'induction qui traverse une section d'un barreau, a été utilisée aussi par différents expérimentateurs, parmi lesquels on peut citer MM. Stoletow, Rowland, Gaugain, Poloni, ce dernier pour l'aimantation permanente seulement.

Cette dernière méthode s'applique facilement à l'étude de l'aimantation totale à température variable. Je l'ai adoptée.

36. *Description de l'appareil.* — Le champ magnétique que j'emploie est, dans la plupart des cas, le champ compris entre les pôles des électro-aimants de Faraday actionnés par un courant constant, dont l'intensité est réglée au moyen d'un rhéostat et d'un galvanomètre par une disposition identique à celle que j'ai décrite dans la première Partie de ce travail.

37. L'étuve est aussi la même. Elle est placée entre les pôles des électro-aimants. De chaque côté de l'étuve se trouve une ardoise qui ne touche ni l'étuve ni les électro-aimants et qui arrête le rayonnement. Y eût-il, du reste, une variation de température de 15° ou 20° du noyau de fer de ces électro-aimants que leur champ magnétique n'en resterait pas moins constant, puisque, d'accord avec M. Rowland, j'ai constaté que l'aimantation du fer est sensiblement indépendante de la température.

38. Le barreau étudié est placé à l'intérieur d'un tube de verre mince d'un diamètre à peine plus grand que le sien et suivant l'axe des électro-aimants. Il porte vers son milieu une douzaine de spires sur une longueur de $1^{cm}$; cette spirale est noyée dans une légère couche de plâtre et ses extrémités sont en communication avec les bornes d'un galvanomètre à réflexion que j'observe par le procédé décrit plus haut.

Ce barreau conserve une position fixe par rapport à l'étuve et aux électro-aimants; c'est la spirale que je déplace de centimètre en centimètre tout le long d'une moitié du barreau.

39. Comme les observations à une température déterminée doivent durer assez longtemps, j'opère ici en général à température fixe (1). Je n'ai expérimenté qu'à

(1) Pour les aiguilles minces et longues de nickel seulement, j'ai em-

quatre températures différentes : glace fondante ou température ambiante, eau bouillante, naphtaline bouillante (216° à l'intérieur du tube), paraffine bouillante (340° environ dans le tube).

Dans une expérience préliminaire, je détermine le flux d'induction, dû au champ magnétique seul, qui traverse la bobine dans ses différentes positions. Ce flux devra être retranché du flux mesuré dans la suite si l'on veut avoir le flux d'induction dû au magnétisme du barreau seulement.

40. *Marche d'une opération.* — Pour faire une expérience, je commence par placer le milieu de la bobine et le milieu du barreau en coïncidence. Je règle l'intensité du courant et j'amène à l'équilibre le galvanomètre à réflexion. J'interromps alors le courant et je lis l'impulsion $\alpha$ produite : elle correspond au magnétisme temporaire $t$ qui existe dans une moitié du barreau, c'est-à-dire à la différence $T - p$ entre le magnétisme total et le magnétisme permanent :

$$\alpha = T - p.$$

Je rétablis le courant en sens contraire, et j'ai une impulsion $\beta$ ; d'où la relation

$$\beta = T + p.$$

De ces deux égalités, je déduis

$$2T = \alpha + \beta,$$
$$2p = \beta - \alpha,$$
$$2t = 2\alpha,$$

et je répète ensuite ces deux opérations avec des courants de sens contraire, afin de pouvoir prendre une moyenne.

Puis, maintenant le barreau en place, je fais glisser la

---

ployé le champ magnétique uniforme d'une bobine, et j'ai opéré à de nombreuses températures par un procédé que je décrirai plus loin.

spirale de $1^{cm}$ et je reprends les mêmes déterminations. Je vais ainsi de proche en proche jusqu'à l'extrémité, sans que la bobine déborde jamais le barreau.

41. *Amortissement.* — Dans la mesure d'une impulsion, il faut tenir compte de l'amortissement : je fais cette correction en déterminant non seulement la première élongation, mais encore la troisième. En les appelant $\alpha_1$ et $\alpha_2$, on sait qu'on a une valeur approximative de l'impulsion $\alpha$ quand on prend

$$\alpha = \alpha_1 + \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{4}.$$

42. *Calcul de la distribution d'après les données expérimentales.* — Ces déterminations expérimentales effectuées, il s'agit d'en déduire la distribution du magnétisme dans les diverses sections du barreau.

Remarquons d'abord que, si j'appelle $u$ le flux total d'induction mesuré par la spirale entière dont le milieu est situé à une distance $x$ du milieu du barreau et Y le flux qui traverse une section du barreau, j'aurai sensiblement, à un facteur constant près,

$$u = \int_{x-\frac{1}{2}}^{x+\frac{1}{2}} Y\, dx,$$

puisque la spirale a $1^{cm}$ de longueur. On conçoit donc que, si l'on connaît $u$ en fonction de $x$, on puisse calculer l'expression de Y. La courbe dont les ordonnées sont les valeurs de Y correspondant aux diverses valeurs de l'abscisse $x$ a été appelée par Gaugain *courbe de désaimantation*. On sait que

$$y = -\frac{dY}{dx}$$

représentera la densité magnétique par unité de longueur à la distance $x$.

Dans un grand nombre de cas, j'ai pu représenter $u$ en fonction de $x$ par la formule de Biot

$$u = a - b(\mu^x + \mu^{-x}),$$

en prenant pour origine des coordonnées le milieu du barreau. Il est facile de voir alors que Y est de même forme, car on peut identifier

$$\int_{x-\frac{1}{2}}^{x+\frac{1}{2}} [a' - b'(\mu^x + \mu^{-x})]\, dx$$

avec

$$a + b(\mu^x + \mu^{-x}).$$

De l'identification, on tire

$$a' = a, \qquad b' = \frac{b \,\mathrm{L}.\mu}{\mu^{\frac{1}{2}} - \mu^{-\frac{1}{2}}}.$$

De l'équation de la courbe

$$\mathrm{Y} = a' - b'(\mu^x + \mu^{-x}),$$

on déduit

$$y = b' \,\mathrm{L}.\mu(\mu^x - \mu^{-x})$$

ou

$$y = \mathrm{A}(\mu^x - \mu^{-x}),$$

en posant

$$\mathrm{A} = b' \,\mathrm{L}.\mu.$$

Les valeurs des coefficients $a$, $b$ et $\mu$ se déterminent par trois valeurs de $u$. On obtient une équation du deuxième degré pour calculer $\mu$, et, comme le produit des deux racines est égal à l'unité, l'une des racines donne $\mu$, l'autre $\frac{1}{\mu}$.

Il est arrivé que cette équation, qui présente des solutions réelles pour certaines températures, avait ses racines imaginaires pour d'autres. Mais $\mu$ et $\frac{1}{\mu}$ étant alors des quantités imaginaires conjuguées dont le module est

égal à 1, $u$ prend la forme

$$u = a + 2b\cos\omega x.$$

On en déduit

$$Y = a' + 2b'\cos\omega x$$

et

$$y = 2b'\omega\sin\omega x,$$

avec les relations

$$a' = a \qquad \text{et} \qquad b' = b\frac{\frac{\omega}{2}}{\sin\frac{\omega}{2}}.$$

Dans d'autres cas, $u$ peut être représenté par une formule parabolique du deuxième degré (1)

$$u = a - bx^2;$$

alors, on aura aussi

$$Y = a' - b'x^2$$

avec les relations

$$b' = b \qquad \text{et} \qquad a' = a + \frac{b}{12}.$$

On déduit de là

$$y = 2b'x.$$

C'est le cas de certaines aiguilles courtes.

43. *Remarque.* — La courbe dont l'ordonnée est $y$ ne représente que la distribution du magnétisme sur la surface latérale du barreau cylindrique. Il est clair que la masse magnétique contenue dans une moitié du barreau se compose du magnétisme répandu non seulement sur cette surface latérale, mais encore sur les bases terminales. Si dans l'expression de Y on donne à $x$ une valeur égale à la demi-longueur du barreau, on obtient la différence

(1) Cela revient à dire que, dans le développement en série de

$$u = a - b(\mu^x + \mu^{-x})$$

suivant les puissances croissantes de $x$, tous les coefficients, à partir du terme du quatrième degré, sont très petits.

entre le magnétisme de toute la moitié du barreau et le magnétisme réparti sur la surface cylindrique : c'est donc le magnétisme qui s'étale à la base du cylindre.

## CHAPITRE II.

### I. — Fer.

44. M. Rowland a déterminé (1873-74) pour plusieurs températures la perméabilité magnétique du fer et a trouvé un nombre sensiblement constant. Après lui, en 1885, MM. Trowbridge et Mc Rae ont repris le même sujet en opérant à diverses températures comprises entre — 40° et + 280°. La méthode et l'appareil employés par ces derniers expérimentateurs diffèrent très peu de la méthode et de l'appareil de M. Rowland.

Comme les résultats consignés dans la première Partie de ce travail montrent une constance presque absolue du moment magnétique d'un cylindre de fer, quelle que soit la température, j'ai commencé par mesurer les masses magnétiques totales qui se trouvent dans chaque moitié d'un même barreau soumis à la même force magnétisante à des températures diverses : si elles sont indépendantes de la température, il en résultera que la distribution elle-même ne varie pas avec la température.

C'est ce que l'expérience a prouvé. Pour s'en convaincre, il suffit de consulter le Tableau suivant, donnant les résultats de deux séries d'expériences.

Tableau XX.

| | Aimantation | | |
|---|---|---|---|
| Température. | totale. | permanente. | temporaire. |
| ° | | | |
| 23..... | 23,30 | 1,00 | 22,30 |
| 100..... | 23,40 | 0,80 | 22,60 |
| 216... ..... | 23,50 | 1,00 | 22,50 |
| 327..... | 23,50 | 1,00 | 22,50 |

| Température. | Aimantation totale. | permanente. | temporaire. |
|---|---|---|---|
| 23°..... | 23,25 | 0,95 | 22,30 |
| 100..... | 23,15 | 0,95 | 22,20 |
| 216..... | 23,35 | 0,95 | 22,40 |
| 327..... | 23,35 | 1,05 | 22,30 |

Nous pouvons donc dire que, dans les limites de température entre lesquelles les expériences ont été faites, l'aimantation du fer est indépendante de la température, tant au point de vue de la quantité de magnétisme que de sa distribution.

Ces conclusions sont conformes à celles des physiciens américains que j'ai cités. M. Rowland constate que « la résistance du fer à l'aimantation ne semble pas beaucoup affectée par la température ». MM. Trowbridge et Mc Rae ont construit pour chaque température une courbe représentant la variation de la perméabilité magnétique avec la force magnétisante, et ils ont reconnu que les diverses courbes obtenues ne diffèrent entre elles que de quantités négligeables.

## II. — Nickel.

Le nickel a été étudié par M. Rowland à deux températures différentes, toujours par la méthode du tore. Ces expériences, qui avaient pour but la détermination de la perméabilité magnétique, ont été effectuées avec des forces magnétisantes de toutes grandeurs.

Comme je l'ai déjà fait remarquer précédemment, l'aimantation que je communique aux barreaux est toujours voisine de la saturation.

J'ai fait ici deux séries d'expériences distinctes, l'une sur le barreau cylindrique de $15^{cm},06$ de longueur et de $0^{cm},57$ de diamètre, l'autre sur des aiguilles minces et longues.

### 1° *Barreau cylindrique*

(de 15$^{cm}$,06 de longueur et de 0$^{cm}$,57 de diamètre).

46. Le magnétisme total est réparti sur toute la longueur du barreau, tandis que la portion temporaire de ce magnétisme est localisée vers les extrémités, à partir desquelles elle occupe des longueurs d'environ 2$^{cm}$,5.

Des expériences préliminaires ont établi la loi suivant laquelle varie la quantité de magnétisme temporaire et permanent qui se développe dans une moitié du barreau de nickel. En consultant le Tableau suivant, on peut constater que le magnétisme permanent va constamment en diminuant quand la température s'élève, jusqu'à disparaître complètement vers 330°; que le magnétisme temporaire va en croissant jusqu'aux environs de 250° ou 260°, pour décroître ensuite très rapidement et devenir nul entre 330° et 340°. Il en résulte que le magnétisme total varie peu jusqu'à 200° et semble croître légèrement; mais à partir de cette température il décroît, pour s'évanouir avec le magnétisme temporaire.

TABLEAU XXI.

| Température. | T. | *p*. | *t*. |
|---|---|---|---|
| 0 | | | |
| 0..... | 58,00 | 27,20 | 30,80 |
| 100..... | 58,25 | 26,45 | 31,80 |
| 193..... | 58,25 | 24,25 | 34,00 |
| 232..... | 56,25 | 21,95 | 34,30 |
| 253..... | 55,05 | 20,35 | 34,70 |
| 274..... | 51,50 | 18,25 | 33,25 |
| 292,5..... | 46,90 | 15,30 | 31,60 |
| 313..... | 35,75 | 10,45 | 25,30 |
| 340..... | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Quant à la distribution aux diverses températures, elle sera connue par les Tableaux suivants :

TABLEAU XXII.

| | Aimantation permanente. | | | Aimantation temporaire. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$. | 0°. | 100°. | 216°. | 0°. | 100°. | 216°. |
| 0..... | $u = 27,20$ | 26,45 | 22,95 | 29,40 | 31,50 | 34,20 |
| 1..... | 26,75 | 25,60 | 22,55 | 29,30 | 31,50 | 34,20 |
| 2..... | 25,10 | 24,35 | 21,25 | 29,40 | 31,50 | 34,20 |
| 3..... | 23,80 | 22,50 | 19,45 | 29,40 | 31,50 | 34,20 |
| 4..... | 20,25 | 20,50 | 17,35 | 29,35 | 31,40 | 34,10 |
| 5..... | 17,35 | 16,35 | 14,15 | 29,10 | 31,20 | 33,80 |
| 6..... | 11,55 | 11,55 | 10,35 | 25,60 | 27,20 | 29,70 |
| 7..... | 4,60 | 5,50 | 5,80 | 13,50 | 15,80 | 17,90 |

La valeur de $u$ en fonction de $x$ peut se représenter assez exactement par les formules

$$u = a - b(\mu^x + \mu^{-x})$$

pour l'aimantation permanente, et

$$u = a - b(x - 5)^2$$

pour l'aimantation temporaire, cette dernière applicable seulement pour $x > 5$. On déduit de ces formules

$$y = A(\mu^x - \mu^{-x}),$$

et

$$y = 2b(x - 5).$$

On constate alors que, dans le premier cas, à mesure que la température s'élève, la valeur de $y$, correspondant à une valeur donnée de $x$, va constamment en diminuant, de même que la masse magnétique contenue dans chaque moitié du barreau, pour devenir nulle vers 320°. Dans le deuxième cas, le magnétisme réparti linéairement sur les faces latérales varie peu quand on passe de 0° à 100° et à 216°; ce qui change avec la température, c'est le magnétisme temporaire qui s'accumule sur les faces terminales; il augmente continuellement entre ces limites de température, au point d'être à 216° à peu près double de ce qu'il était à 0°. La distribution de l'aimantation totale

se déduit, comme somme, des aimantations temporaire et permanente.

### 2° *Aiguilles minces et longues.*

47. Dans les barreaux dont la longueur n'est pas très grande par rapport aux autres dimensions, en général les aimantations de sens contraire des deux moitiés des barreaux se rejoignent au milieu. On peut même imaginer que ces aimantations de sens contraire empiètent l'une sur l'autre et que, par suite, les effets observés vers la partie centrale soient dus uniquement à leur différence.

Il semble donc utile d'opérer sur des aiguilles suffisamment longues par rapport à leur section, pour que le milieu ne présente aucune trace de magnétisme temporaire et permanent.

Je me suis fait couper dans une lame de nickel trois aiguilles de longueurs diverses. Elles ont toutes pour section un carré de $0^{cm},2$ de côté; leurs longueurs sont de $9^{cm}$, $18^{cm}$ et $27^{cm}$. Pour la plus petite, la longueur est donc égale à 45 fois le côté de la section.

J'ai opéré ici dans le champ magnétique uniforme d'une longue bobine de $2^{cm}$ environ de diamètre; la disposition est d'ailleurs la même que dans les cas précédents.

J'ai commencé par constater que, à partir des extrémités, la distribution est la même dans ces trois aiguilles. J'ai mesuré à cet effet le flux d'induction qui traverse chacune de ces aiguilles soumises à l'action de la même force magnétisante, au milieu, à $3^{cm},5$ et à $0^{cm},5$ du bout.

| | Au milieu. | | | A 3cm,5 de l'extrémité. | | | A 0cm,5 de l'extrémité. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aiguilles de | 9cm. | 18cm. | 27cm. | 9cm. | 18cm. | 27cm. | 9cm. | 18cm. | 27cm. |
| Aimantation totale..... | 18,30 | 18,40 | 18,20 | 18,00 | 17,95 | 18,05 | 14,25 | 14,40 | 14,10 |
| Aimantation permanente. | 11,90 | 12,00 | 11,80 | 11,60 | 11,55 | 11,65 | 8,25 | 8,40 | 8,20 |
| Aimantation temporaire. | 6,40 | 6,40 | 6,40 | 6,40 | 6,40 | 6,40 | 6,00 | 6,00 | 5,90 |

Il est donc inutile d'étudier séparément la distribution dans chacun de ces barreaux. J'ai, par suite, continué à opérer sur le barreau de $18^{cm}$ seulement.

La masse magnétique qui réside dans une moitié de cette aiguille a été déterminée à des températures diverses dans un champ d'une intensité d'environ 27 C.G.S.

| | 46°. | 198°,5. | 219°. | 249°. | 272°. | 312°. | 339°. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aimantation totale..... | 14,70 | 14,75 | 14,30 | 13,95 | 13,15 | 9,80 | 0,00 |
| » permanente. | 10,00 | 9,55 | 8,95 | 8,55 | 7,85 | 5,60 | 0,00 |
| » temporaire . | 4,70 | 5,20 | 5,35 | 5,40 | 5,30 | 4,20 | 0,00 |

On voit que, d'une façon générale, les masses magnétiques se comportent comme les moments magnétiques vis-à-vis de la température. Nous pouvons remarquer de plus que, dans ces aiguilles, le magnétisme temporaire a toujours été beaucoup plus faible que le magnétisme permanent. C'est le contraire de ce qui a lieu pour les gros barreaux.

Les mêmes formules empiriques peuvent encore s'appliquer ici.

Dans une première série de mesures, j'ai opéré à des températures fixes, en mesurant le flux d'induction en 7 points d'une moitié du barreau, afin de déterminer avec précision la forme de la courbe figurant la distribution. J'ai employé ensuite un autre procédé qui consiste à placer le toron en une position invariable et à chauffer progressivement depuis la température ambiante jusqu'à 340°, en effectuant des mesures à un grand nombre de températures. Puis je construis, sur ces données expérimentales, une courbe figurant par ses ordonnées les flux d'induction qui traversent cette section du barreau, et je puis déterminer sur cette courbe les valeurs du flux correspondant à des températures de 50°, 100°, 150°, 200°, 225°, 250°, 275°, 300°, 325°. Les mêmes opérations répétées pour les sections du barreau situées à $3^{cm},5$, à $6^{cm}$ et à $8^{cm},5$ du milieu, me permettent de calculer la forme de la

courbe représentant la distribution sur les faces latérales du barreau à ces températures.

48. *Aimantation permanente.* — Le flux d'induction mesuré reste constant à partir du milieu du barreau jusqu'à une distance un peu inférieure à $4^{cm}$; c'est donc à partir de là que l'on rencontre du magnétisme résiduel libre.

PREMIÈRE SÉRIE.

Intensité du champ : environ 36 C. G. S.

Les formules générales représentant la distribution sont

$$u = a - b\,(\mu^{x-d} + \mu^{-(x-d)}),$$
$$Y = a' - b'(\mu^{x-d} + \mu^{-(x-d)}),$$
$$y = A\,(\mu^{x-d} - \mu^{-(x-d)}).$$

TABLEAU XXIII.

Température 0°.

$a = 18{,}08$, $a' = 18{,}08$, $A = 0{,}618$,
$b = 2{,}890$, $b' = 2{,}886$, $d = 3{,}5$,

$$\mu = 1{,}239, \qquad \frac{1}{\mu} = 0{,}807.$$

| $x$. | $u$ observé. | $u$ calculé. | Y. | $y$. |
|---|---|---|---|---|
| 0..... | 12,30 | » | » | 0,00 |
| 3,5..... | 12,30 | 12,30 | 12,30 | 0,00 |
| 4..... | 12,25 | 12,27 | 12,27 | 0,13 |
| 6..... | 11,45 | 11,45 | 11,45 | 0,69 |
| 7..... | 10,70 | 10,60 | 10,60 | 1,02 |
| 8..... | 9,55 | 9,40 | 9,41 | 1,39 |
| 8,5..... | 8,65 | 8,65 | 8,65 | 1,59 |
| 9..... | » | 7,80 | 7,81 | 1,82 |

Température 100°.

$a = 14{,}51$, $a' = 14{,}51$, $A = 0{,}401$,
$b = 1{,}406$, $b' = 1{,}402$, $d = 3{,}5$,

$$\mu = 1{,}321, \qquad \frac{1}{\mu} = 0{,}751.$$

| | $u$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 11,70 | » | » | » |
| 3,5..... | 11,70 | 11,70 | 11,71 | 0,000 |
| 4..... | 11,65 | 11,67 | 11,68 | 0,115 |
| 6..... | 10,95 | 10,95 | 10,96 | 0,623 |
| 7..... | 11,25 | 10,17 | 10,18 | 0,943 |
| 8..... | 8,80 | 8,92 | 8,94 | 1,38 |
| 8,5..... | 8,30 | 8,30 | 8,32 | 1,58 |
| 9..... | » | 7,44 | 7,46 | 1,85 |

Température 216°.

$a = 12,18$, $a' = 12,18$, $A = 0,230$,

$b = 0,563$, $b' = 0,559$, $d = 3,5$,

$\mu = 1,509$, $\frac{1}{\mu} = 0,663$.

| | $u$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 11,05 | 11,05 | » | » |
| 3,5..... | 11,05 | 11,05 | 11,05 | 0,000 |
| 4..... | 11,00 | 11,03 | 11,04 | 0,095 |
| 6..... | 10,40 | 10,40 | 10,42 | 0,561 |
| 7..... | 9,60 | 9,67 | 9,69 | 0,916 |
| 8..... | 8,40 | 8,50 | 8,53 | 1,43 |
| 8,5..... | 7,70 | 7,70 | 7,74 | 1,77 |
| 9..... | » | 6,71 | 6,74 | 2,18 |

Il résulte des Tableaux précédents que, jusqu'à 216°, la masse magnétique résiduelle d'une moitié de l'aiguille varie en sens contraire de la température. Mais la distribution change en même temps : une partie du magnétisme localisé sur les bases se rapproche du milieu de l'aiguille à mesure que la température s'élève. Nous savons d'ailleurs que la masse magnétique s'annule vers 330°.

La deuxième série d'expériences relatée ici fera connaître par quelles gradations passe la distribution entre 50° et 325°. L'intensité du champ est d'environ 30 C.G.S.

Le Tableau suivant donne les différentes valeurs des constantes qui entrent dans les formules générales de distribution. La valeur de $d$ est constamment égale à 3,5. Une dernière colonne donne les valeurs de Y pour $x = 9$, c'est-à-dire à l'extrémité du barreau; ce nombre $Y_9$ représente la quantité de magnétisme qui réside sur la face terminale.

## DEUXIÈME SÉRIE.

### TABLEAU XXIV.

| Température. | $a$. | $b$. | $b'$. | A. | $\mu$. | $Y_9$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | | | | | | |
| 50.... | 6,00 | 0,032 | 0,031 | 0,027 | 2,31 | 2,89 |
| 100... | 5,96 | 0,031 | 0,030 | 0,026 | 2,34 | 2,74 |
| 225... | 5,91 | 0,030 | 0,029 | 0,025 | 2,37 | 2,38 |
| 250... | 5,08 | 0,040 | 0,039 | 0,031 | 2,16 | 2,37 |
| 275... | 4,16 | 0,030 | 0,029 | 0,0225 | 2,16 | 2,14 |
| 300... | 2,89 | 0,020 | 0,0195 | 0,0115 | 2,16 | 1,53 |
| 325... | » | » | » | » | » | » |

Les nombres déterminés par les constructions graphiques pour la température de 325° sont trop incertains pour qu'il soit utile de les donner.

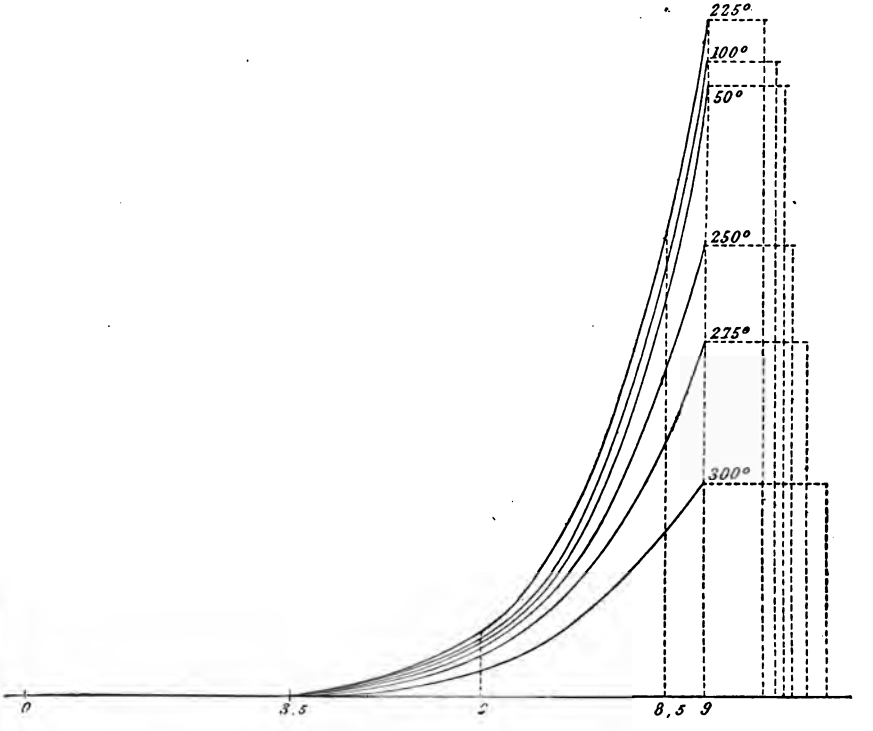
On voit que la masse magnétique va constamment en diminuant jusqu'à la température à laquelle elle s'annule. La portion de cette masse qui est répartie sur les faces latérales va en croissant d'abord pour diminuer ensuite graduellement. Quant au magnétisme qui réside sur les bases, il diminue d'une façon continue à mesure que la température s'élève; je l'ai représenté par l'aire d'un rectangle dont l'un des côtés serait la valeur de $y$ pour

$x = 9$ dans la *fig.* 4, où j'ai construit les courbes

$$y = A\,(\mu^{x-d} - \mu^{-(x-d)})$$

pour les températures que j'ai citées.

Fig. 4.




*Aimantation temporaire.* — On ne rencontre de magnétisme temporaire qu'à partir d'une distance égale à 3$^{cm}$ de l'extrémité. La distribution latérale est à peu près linéaire, et les formules qui la représentent sont

$$u = p - q\,(x - \delta)^2,$$
$$Y = p' - q\,(x - \delta)^2,$$
$$y = 2q\,(x - \delta).$$

## PREMIÈRE SÉRIE.

### TABLEAU XXV.

Intensité du champ : 36 C.G.S.

Température 0°.

$p = 6,00$, $q = 0,16$,
$p' = 6,01$, $\delta = 6$.

| | $u$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 6..... | 6,00 | 6,00 | 6,01 | 0,00 |
| 7..... | 5,85 | 5,84 | 5,85 | 0,32 |
| 8..... | 5,40 | 5,36 | 5,37 | 0,64 |
| 8,5..... | 5,00 | 5,00 | 5,01 | 0,80 |
| 9..... | » | 4,56 | 4,57 | 0,96 |

Température 100°.

$p = 6,80$, $q = 0,128$,
$p' = 6,81$, $\delta = 6$.

| | $u$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 6..... | 6,80 | 6,80 | 6,81 | 0,00 |
| 7..... | 6,65 | 6,67 | 6,68 | 0,26 |
| 8..... | 6,30 | 6,29 | 6,30 | 0,51 |
| 8,5..... | 6,00 | 6,00 | 6,01 | 0,64 |
| 9..... | » | 5,65 | 5,66 | 0,77 |

Température 216°.

$p = 7,60$, $q = 0,096$,
$p' = 7,61$ $\delta = 6$.

| | $u$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 6..... | 7,60 | 7,60 | 7,61 | 0,00 |
| 7..... | 7,55 | 7,50 | 7,51 | 0,19 |
| 8..... | 7,20 | 7,22 | 7,23 | 0,38 |
| 8,5..... | 7,00 | 7,00 | 7,01 | 0,48 |
| 9..... | » | 6,74 | 6,75 | 0,58 |

On voit que la quantité de magnétisme temporaire va en s'élevant entre 0° et 216°, aussi bien sur les faces laté-

rales que sur les bases terminales. Comme nous savons d'autre part qu'elle s'annule vers 340°, il sera intéressant d'apprendre par le Tableau suivant ce qu'elle devient dans l'intervalle de 216° à 340°.

La courbe de distribution latérale étant toujours représentée par l'équation linéaire

$$y = 2q\,(x - 6),$$

j'ai obtenu les valeurs suivantes pour le coefficient $2q$, pour la quantité $p$ de magnétisme d'une moitié de l'aiguille et pour la valeur $Y_9$ de l'aimantation de chaque base.

TABLEAU XXVI.

Intensité du champ : 30 unités C.G.S. environ.

| Température. | $2q$. | $p$. | $Y_9$. |
|---|---|---|---|
| 50° | 0,160 | 2,45 | 1,69 |
| 100 | 0,208 | 2,85 | 1,86 |
| 150 | 0,240 | 3,10 | 2,02 |
| 200 | 0,256 | 3,35 | 2,20 |
| 225 | 0,224 | 3,50 | 2,44 |
| 250 | 0,096 | 3,55 | 3,07 |
| 275 | 0,048 | 3,55 | 3,28 |
| 300 | 0,032 | 3,25 | 2,91 |
| 340 | 0,000 | 0,00 | 0,00 |

La quantité de magnétisme va en croissant jusqu'aux environs de 260° pour devenir nulle vers 340°. La fraction de cette quantité distribuée latéralement s'accroît d'abord comme je l'ai dit tout à l'heure; mais, à 250°, elle diminue déjà. L'aimantation des bases va en croissant bien au delà de cette température, jusqu'aux environs de 290°; à partir de là, elle baisse brusquement.

Dans le cas de l'aimantation temporaire, comme dans le cas de l'aimantation permanente, on ne constate du magnétisme qu'à partir d'une certaine distance du milieu de

l'aiguille, distance qui semble être indépendante de la température.

L'aimantation totale sera la somme des aimantations permanente et temporaire. Le Tableau suivant est relatif à la deuxième série d'expériences.

TABLEAU XXVII.

| | Y | | |
|---|---|---|---|
| Température. | pour $x = 0$ ou $x = 3,5$. | pour $x = 9$. | $y$ pour $x = 9$. |
| 50° | 8,41 | 4,58 | 3,17 |
| 100° | 8,76 | 4,60 | 3,41 |
| 150° | 8,96 | 4,71 | 3,51 |
| 200° | 9,21 | 4,78 | 3,63 |
| 225° | 9,16 | 4,82 | 3,65 |
| 250° | 8,55 | 5,44 | 2,24 |
| 275° | 7,65 | 5,42 | 1,71 |
| 300° | 6,10 | 4,44 | 1,04 |

## III. — COBALT.

49. Le cobalt a fait aussi l'objet de quelques recherches de la part de M. Rowland.

J'ai étudié ici les variations de la distribution dans le petit barreau de cobalt qui m'a déjà servi précédemment, et j'ai pu la représenter par la formule de Biot aussi bien dans le cas de l'aimantation permanente que dans le cas de l'aimantation temporaire.

TABLEAU XXVIII.

50. *Aimantation permanente.*

Température 25°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 4,40, & a' = 4,40 \\ b = 1,22, & b' = 1,215 \end{array}\right\} \quad A = 0,38.$$

$$\mu = 1,37, \qquad \frac{1}{\mu} = 0,73.$$

| | u | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 1,95 | 1,96 | 1,97 | 0,00 |
| 1..... | 1,85 | 1,84 | 1,85 | 0,24 |
| 2..... | 1,45 | 1,46 | 1,47 | 0,51 |
| 3..... | 0,80 | 0,79 | 0,80 | 0,83 |
| 3,775..... | » | 0,03 | 0,05 | 1,14 |

Température 100°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 2{,}15, & a' = 2{,}15 \\ b = 0{,}074, & b' = 0{,}072 \end{array}\right\} \quad A = 0{,}064.$$

$$\mu = 2{,}42, \qquad \frac{1}{\mu} = 0{,}41.$$

| | u | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 0,00 |
| 1..... | 1,95 | 1,94 | 1,95 | 0,13 |
| 2..... | 1,70 | 1,70 | 1,71 | 0,36 |
| 3..... | 1,10 | 1,09 | 1,12 | 0,90 |
| 3,775..... | » | 0,05 | 0,12 | 1,79 |

Température 216°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 2{,}73, & a' = 2{,}73 \\ b = 0{,}014, & b' = 0{,}013 \end{array}\right\} \quad A = 0{,}018.$$

$$\mu = 4{,}00, \qquad \frac{1}{\mu} = 0{,}25.$$

| | u | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 2,70 | 2,70 | 2,70 | 0,00 |
| 1..... | 2,65 | 2,65 | 2,67 | 0,07 |
| 2..... | 2,50 | 2,50 | 2,52 | 0,29 |
| 3..... | 1,80 | 1,82 | 1,89 | 1,17 |
| 3,775..... | » | 0,18 | 0,38 | 3,26 |

Température 332°.

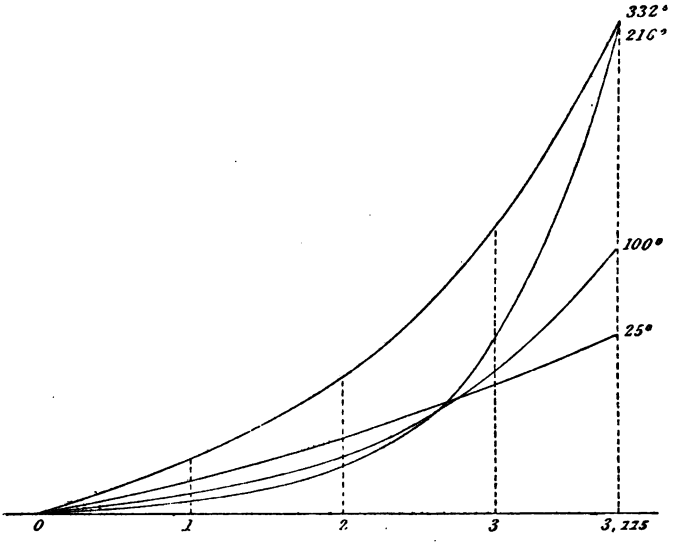
$$\left.\begin{array}{ll} a = 5{,}26, & a' = 5{,}26 \\ b = 0{,}355, & b' = 0{,}343 \end{array}\right\} \quad A = 0{,}238.$$

$$\mu = 2{,}00, \qquad \frac{1}{\mu} = 0{,}50.$$

| | u | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0. ..... | 4,55 | 4,55 | 4,57 | 0,00 |
| 1. ..... | 4,45 | 4,37 | 4,40 | 0,36 |
| 2. ..... | 3,80 | 3,75 | 3,80 | 0,89 |
| 3. ..... | 2,35 | 2,37 | 2,47 | 1,88 |
| 3,775. ..... | » | 0,37 | 0,53 | 3,24 |

Comme pour le nickel, j'ai tracé l'une au-dessus de l'autre les courbes figuratives de la distribution à ces quatre températures (*fig.* 5). A mesure que la tempé-

Fig. 5.




rature s'élève, le magnétisme s'accroît en quantité et en même temps est rejeté vers les extrémités du barreau. Les faces planes terminales prennent elles-mêmes une aimantation de plus en plus grande.

## TABLEAU XXIX.

51. *Aimantation temporaire.*

Température 25°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 8,83, & a' = 8,83 \\ b = 0,0145, & b' = 0,012 \end{array}\right\} \text{A} = 0,018.$$

$$\mu = 5,44, \quad \frac{1}{\mu} = 0,18.$$

| | $u$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 8,80 | 8,80 | 8,81 | 0,00 |
| 1..... | 8,75 | 8,75 | 8,76 | 0,10 |
| 2..... | 8,40 | 8,40 | 8,48 | 0,55 |
| 3..... | 6,50 | 6,50 | 6,92 | 2,98 |
| 3,775..... | » | 0,16 | 1,73 | 11,06 |

Température 100°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 9,43, & a' = 9,43 \\ b = 0,040, & b' = 0,037 \end{array}\right\} \text{A} = 0,053.$$

$$\mu = 4,18, \quad \frac{1}{\mu} = 0,24.$$

| | $u$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 9,35 | 9,35 | 9,36 | 0,00 |
| 1..... | 9,25 | 9,25 | 9,27 | 0,21 |
| 2..... | 8,75 | 8,72 | 8,78 | 0,92 |
| 3..... | 6,50 | 6,49 | 6,72 | 3,87 |
| 3,775..... | » | 0,51 | 1,23 | 11,73 |

Température 216°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 11,66, & a' = 11,66 \\ b = 0,105, & b' = 0,099 \end{array}\right\} \text{A} = 0,121.$$

$$\mu = 3,42, \quad \frac{1}{\mu} = 0,29.$$

| | $u$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 11,45 | 11,45 | 11,46 | 0,00 |
| 1..... | 11,35 | 11,27 | 11,29 | 0,38 |
| 2..... | 10,45 | 10,42 | 10,50 | 1,42 |
| 3..... | 7,45 | 7,45 | 7,70 | 4,86 |
| 3,775..... | » | 0,72 | 1,38 | 12,65 |

Température 332°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 18{,}85 & a' = 18{,}85 \\ b = 0{,}274 & b' = 0{,}262 \end{array}\right\} \quad A = 0{,}282.$$

$$\mu = 2{,}94, \qquad \frac{1}{\mu} = 0{,}34.$$

| | $u$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 18,30 | 18,30 | 18,33 | 0,00 |
| 1..... | 18,15 | 17,95 | 17,99 | 0,74 |
| 2..... | 16,35 | 16,44 | 16,55 | 2,41 |
| 3..... | 11,85 | 11,85 | 12,18 | 7,18 |
| 3,775..... | » | 2,72 | 3,47 | 16,58 |

L'inspection des Tableaux précédents et des courbes figuratives de la distribution (*fig.* 6) nous apprend que la quantité de magnétisme en chaque point s'accroît avec la température.

Dans la formule

$$y = A(\mu^x - \mu^{-x}),$$

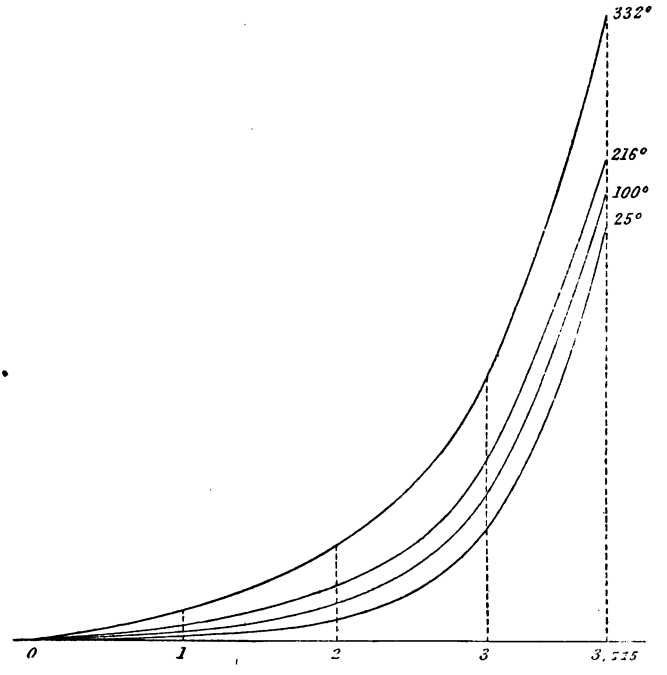
qui représente la distribution, le coefficient A varie dans le même sens que la température et le paramètre $\mu$ en sens contraire.

52. L'aimantation totale, qui est la somme des aimantations temporaire et résiduelle, ira en croissant comme chacune d'elles avec la température, et les courbes qui figureraient sa distribution ont des formes analogues à celles qui représentent la distribution du magnétisme temporaire, c'est-à-dire que, en chaque point du barreau, la

quantité de magnétisme total va constamment en croissant avec la température.

Dans le Tableau suivant, la première colonne donne les valeurs de $x$, la deuxième les valeurs de $u$ observées,

Fig. 6.




la troisième les valeurs de $u$ et la quatrième les valeurs de Y, calculées comme les sommes des quantités correspondantes dans les aimantations temporaire et permanente, la cinquième les valeurs de $y$, calculées de la même façon.

TABLEAU XXX.

*Aimantation totale.*

Température 25°.

| | u | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 10,75 | 10,76 | 10,78 | 0,00 |
| 1..... | 10,60 | 10,59 | 10,61 | 0,34 |
| 2..... ... | 9,85 | 9,86 | 9,95 | 0,06 |
| 3..... | 7,30 | 7,29 | 7,72 | 3,81 |
| 3,775..... | » | 0,19 | 12,78 | 12,20 |

Température 100°.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0..... | 11,35 | 11,35 | 11,36 | 0,00 |
| 1..... | 11,20 | 11,19 | 11,22 | 0,34 |
| 2..... | 10,45 | 10,42 | 10,49 | 1,28 |
| 3..... | 7,60 | 7,58 | 7,84 | 4,77 |
| 3,775..... | » | 0,56 | 1,35 | 13,53 |

Température 216°.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0..... | 14,15 | 14,15 | 14,16 | 0,00 |
| 1..... | 14,00 | 13,92 | 13,96 | 0,45 |
| 2..... | 12,95 | 12,92 | 13,02 | 1,70 |
| 3..... | 9,25 | 9,27 | 9,59 | 6,03 |
| 3,775..... | » | 0,90 | 1,76 | 15,91 |

Température 332°.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0..... | 22,85 | 22,85 | 22,90 | 0,00 |
| 1..... | 22,60 | 22,32 | 22,39 | 1,09 |
| 2..... | 20,15 | 20,19 | 20,35 | 3,30 |
| 3..... | 14,20 | 14,22 | 14,65 | 9,05 |
| 3,775..... | » | 3,09 | 4,00 | 19,83 |

## IV. — ACIER TREMPÉ.

53. Il n'existe, à ma connaissance, aucune recherche antérieure sur les changements qu'éprouve la distribution du magnétisme temporaire et du magnétisme résiduel qui se développent dans un barreau cylindrique d'acier trempé, placé dans le même champ magnétique à des températures

différentes. Les expériences de M. Poloni, que j'ai citées dans l'introduction à cette étude, ont eu pour but de déterminer comment varient la quantité et la distribution du magnétisme permanent dans un barreau d'acier, aimanté à une température donnée et amené ensuite à des températures constamment croissantes, ou alternativement croissantes et décroissantes.

Mes observations ont porté uniquement sur le barreau dont je me suis servi précédemment et dont les dimensions sont $11^{cm},00$ de longueur et $0^{cm},61$ de diamètre. Les deux séries d'expériences que je relate ici correspondent à des trempes notablement différentes de ce barreau, soumis d'ailleurs dans les deux cas à la même force magnétisante.

TABLEAU XXXI.

54. *Aimantation permanente.*

Température 25°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 35,845, & a' = 35,845 \\ b = 8,794, & b' = 8,775 \end{array}\right\} \quad A = 1,996.$$

$$\mu = 1,255, \qquad \frac{1}{\mu} = 0,796.$$

| | $u$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$ | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 18,25 | 18,26 | 18,29 | 0,00 |
| 1..... | 17,80 | 17,80 | 17,84 | 0,92 |
| 2..... | 16,45 | 16,40 | 16,44 | 1,88 |
| 3..... | 14,00 | 14,00 | 14,05 | 2,94 |
| 4..... | 10,15 | 10,46 | 10,51 | 4,15 |
| 5..... | 5,60 | 5,51 | 5,67 | 5,58 |
| 5,5..... | » | 2,60 | 2,67 | 6,40 |

Température 100°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 35,645, & a' = 35,645 \\ b = 8,794, & b' = 8,775 \end{array}\right\} \quad A = 1,996.$$

$$\mu = 1,255, \qquad \frac{1}{\mu} = 0,796.$$

| | u | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 17,80 | 18,05 | 18,09 | 0,00 |
| 1..... | 17,60 | 17,60 | 17,64 | 0,92 |
| 2..... | 16,25 | 16,20 | 16,24 | 1,88 |
| 3..... | 13,80 | 13,80 | 13,85 | 2,94 |
| 4..... | 10,30 | 10,26 | 10,31 | 4,15 |
| 5..... | 5,40 | 5,40 | 5,47 | 5,58 |
| 5,5..... | » | 2,40 | 2,47 | 6,40 |

Température 216°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 31,12, & a' = 31,12 \\ b = 7,000, & b' = 6,984 \end{array}\right\} \text{A} = 1,703.$$

$$\mu = 1,276, \qquad \frac{1}{\mu} = 0,783.$$

| | u | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 17,00 | 17,12 | 17,15 | 0,00 |
| 1..... | 16,70 | 16,70 | 16,73 | 0,84 |
| 2..... | 15,45 | 15,42 | 15,46 | 1,73 |
| 3..... | 13,20 | 13,20 | 13,24 | 2,72 |
| 4..... | 10,15 | 9,91 | 9,95 | 3,88 |
| 5..... | 5,35 | 5,35 | 5,40 | 5,26 |
| 5,5..... | » | 2,51 | 2,58 | 6,07 |

Température 335°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 21,22, & a' = 21,22 \\ b = 3,246, & b' = 3,233 \end{array}\right\} \text{A} = 1,019.$$

$$\mu = 1,370, \qquad \frac{1}{\mu} = 0,730.$$

| | u | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 14,70 | 14,72 | 14,75 | 0,00 |
| 1..... | 14,40 | 14,40 | 14,43 | 0,65 |
| 2..... | 13,50 | 13,39 | 13,42 | 1,37 |
| 3..... | 11,60 | 11,60 | 11,64 | 2,23 |
| 4..... | 8,70 | 8,84 | 8,90 | 3,31 |
| 5..... | 4,85 | 4,85 | 4,92 | 4,72 |
| 5,5..... | » | 2,27 | 2,35 | 5,59 |

L'aimantation à 100° ne diffère guère de l'aimantation à 25°, sauf par une légère diminution du magnétisme des bases planes du barreau. Au-dessus de 100°, la distribution se modifie d'une façon plus marquée, et les quantités de magnétisme décroissent plus rapidement.

Le coefficient A diminue graduellement, tandis que la valeur de $\mu$ s'accroît.

55. Dans le cas de l'aimantation temporaire, la formule de Biot présente encore un accord suffisant avec l'expérience.

TABLEAU XXXII.

*Aimantation temporaire.*

Température 25°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 116{,}50, & a' = 129{,}67 \\ b = \phantom{1}7{,}255, & b' = \phantom{1}7{,}201 \end{array}\right\} \quad A = 3{,}445.$$

$$\mu = 1{,}613, \qquad \frac{1}{\mu} = 0{,}620.$$

| | $u$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 102,50 | 102,00 | 102,10 | 0,00 |
| 1..... | 100,30 | 100,30 | 100,42 | 3,35 |
| 2..... | 95,00 | 94,83 | 94,99 | 7,65 |
| 3..... | 84,30 | 84,30 | 84,54 | 13,65 |
| 4..... | 66,05 | 66,26 | 66,63 | 22,84 |
| 5..... | 36,50 | 36,50 | 37,11 | 37,36 |
| 5,5..... | » | 15,20 | 15,95 | 47,61 |

Température 100°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 129{,}67, & a' = 129{,}67 \\ b = \phantom{1}11{,}408, & b' = \phantom{1}11{,}328 \end{array}\right\} \quad A = 4{,}656.$$

$$\mu = 1{,}508, \qquad \frac{1}{\mu} = 0{,}663.$$

| | u | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 106,90 | 106,85 | 107,01 | 0,00 |
| 1..... | 104,90 | 104,90 | 105,07 | 3,55 |
| 2..... | 98,60 | 98,70 | 98,93 | 8,54 |
| 3..... | 87,20 | 87,20 | 87,50 | 14,62 |
| 4..... | 68,80 | 68,42 | 68,85 | 23,20 |
| 5..... | 39,15 | 39,15 | 39,79 | 35,75 |
| 5,5..... | » | 19,11 | 19,88 | 44,15 |

Température 216°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 120,98, & a' = 120,98 \\ b = 3,946, & b' = 3,887 \end{array}\right\} \quad A = 2,346.$$

$$\mu = 1,829, \qquad \frac{1}{\mu} = 0,547.$$

| | u | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 112,80 | 113,08 | 113,20 | 0,00 |
| 1..... | 111,60 | 111,60 | 111,74 | 3,01 |
| 2..... | 106,65 | 106,60 | 106,81 | 7,14 |
| 3..... | 96,20 | 96,20 | 96,57 | 13,96 |
| 4..... | 76,50 | 76,50 | 77,17 | 26,02 |
| 5..... | 40,10 | 40,10 | 41,31 | 47,85 |
| 5,5..... | » | 11,74 | 13,37 | 64,78 |

Température 335°.

$$\left.\begin{array}{ll} a = 134,75, & a' = 134,75 \\ b = 8,448, & b' = 8,365 \end{array}\right\} \quad A = 4,036.$$

$$\mu = 1,62, \qquad \frac{1}{\mu} = 0,62.$$

| | u. | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$. | observé. | calculé. | Y. | $y$. |
| 0..... | 118,20 | 117,85 | 118,02 | 0,00 |
| 1..... | 115,85 | 115,85 | 116,03 | 4,05 |
| 2..... | 109,80 | 109,36 | 109,61 | 9,05 |
| 3..... | 96,85 | 96,85 | 97,22 | 16,21 |
| 4..... | 75,70 | 75,35 | 75,92 | 27,21 |
| 5..... | 39,75 | 39,75 | 40,67 | 44,66 |
| 5,5..... | » | 14,20 | 15,37 | 57,02 |

La masse magnétique temporaire va en croissant avec la température dans les limites de température entre lesquelles mes expériences ont été effectuées. J'ai montré dans la première Partie de cette étude que cette masse devient nulle au rouge-cerise. La conclusion est donc la même que pour le nickel; la température du maximum d'aimantation est simplement plus élevée.

En raison de la grande valeur de l'aimantation temporaire par rapport à l'aimantation résiduelle, il est clair que l'aimantation totale suivra la première dans ses variations.

TABLEAU XXXIII.

*Aimantation totale.*

Valeurs de $y$.

| $x$. | 25°. | 100°. | 216°. | 335°. |
|---|---|---|---|---|
| 0..... | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 1..... | 4,27 | 4,47 | 4,02 | 4,70 |
| 2..... | 9,53 | 10,42 | 8,87 | 10,42 |
| 3..... | 16,59 | 17,56 | 16,68 | 18,44 |
| 4..... | 26,99 | 27,35 | 29,90 | 30,52 |
| 5..... | 42,94 | 41,33 | 43,11 | 49,38 |
| 5,5..... | 54,01 | 50,55 | 70,85 | 62,61 |
| Base..... | 18,62 | 22,28 | 19,95 | 17,72 |

57. Il est à remarquer, pour l'acier comme pour le nickel et le cobalt, qu'il ne semble pas y avoir de relation simple entre la distribution du magnétisme temporaire et celle du magnétisme résiduel à la même température. Le paramètre $\mu$, qu'on pourrait appeler *paramètre de distribution,* ne varie généralement pas dans le même sens pour les deux aimantations quand la température change, pas plus que le coefficient A qui pourrait être appelé *paramètre de quantité*. Ce fait avait déjà attiré l'attention de M. Bouty, qui en a donné une explication tout à fait plausible en remarquant que l'acier est certainement un métal très hétérogène et en attribuant le magnétisme permanent

et le magnétisme temporaire à des molécules de natures diverses.

Dans d'autres expériences effectuées avec la même force magnétisante et le même barreau d'acier, mais d'une trempe un peu différente, j'ai constaté que le sens des variations des masses magnétiques reste le même que tout à l'heure; mais elles ne sont plus distribuées de la même façon, et le rapport des aimantations résiduelle et temporaire est notablement changé. Le fait de cette modification profonde dans la perméabilité magnétique pour de faibles modifications des autres conditions physiques montre bien la difficulté de la détermination de coefficients absolus définissant la propriété magnétique d'un métal.

## CHAPITRE III.

### CALCUL DES MOMENTS MAGNÉTIQUES.

59. On pourrait se proposer, pour chaque métal, de trouver des fonctions de la température représentant les coefficients qui entrent dans l'expression de $y$. Pour cela, il faudrait avoir déterminé les valeurs de ces coefficients pour un assez grand nombre de températures différentes, ce qui n'est pas le cas actuel, puisque je n'ai expérimenté qu'à quatre températures pour chaque barreau.

Mais, lors même que mes expériences me le permettraient, je ne crois pas qu'il y ait grande utilité à faire cette détermination. Comme je l'ai fait remarquer déjà tout à l'heure, après d'autres expérimentateurs du reste, parmi lesquels je puis citer M. Bouty, les plus petits changements dans l'état physique d'un barreau amèneraient dans les termes de ces formules des changements d'un ordre de grandeur tout différent; j'ai pu m'en assurer d'ailleurs en représentant, pour l'acier, A et $\mu$ par des formules paraboliques.

60. Il est un autre problème que l'on peut se poser. La

connaissance de la distribution du magnétisme à la surface d'un barreau aimanté permet de calculer son moment magnétique. Il sera intéressant de comparer les nombres ainsi obtenus avec ceux qui ont été déterminés directement par la méthode de Gauss dans la première Partie de cette étude.

En général, si $m$ représente la quantité de magnétisme qui se trouve, par unité de longueur, à une distance $x$ du centre d'un barreau de longueur $2l$, et si $\alpha$ est l'abscisse du point où commence le magnétisme, le moment magnétique sera

$$M = 2\int_{\alpha}^{l} m x\, dx,$$

cette intégrale devant être étendue non seulement à la surface latérale du barreau, mais encore à la face plane terminale. Donc, l'indice $l$ ou $\alpha$ indiquant que la lettre qui en est affectée a la valeur que prend cette variable pour $x = l$ ou $x = \alpha$, le moment magnétique sera

$$M = 2\int_{\alpha}^{l} xy\, dx + 2lY_l.$$

C'est cette expression qu'il s'agit de calculer pour les diverses formes que revêt $y$ en fonction de $x$.

Dans le cas de la formule de Biot, on a

$$\int_0^x xy\, dx = x(a - Y_x) - \frac{y_x}{L^2\mu},$$

d'où

$$\frac{M}{2} = a(l-\alpha) + \alpha Y_\alpha - \frac{y_l}{L^2\mu};$$

si le barreau est court, $\alpha$ est nul, et l'expression précédente devient

$$\frac{M}{2} = al - \frac{y_l}{L^2\mu}.$$

Si l'équation qui détermine $\mu$ a ses racines imaginaires,

nous avons vu que la formule devient alors

$$y = 2b'\omega \sin \omega x,$$

et l'on trouve pour valeur du moment magnétique

$$\frac{M}{2} = al + \frac{Y_l}{\omega^2}.$$

Lorsque la distribution est linéaire, le moment magnétique s'obtient en calculant

$$\frac{M}{2} = a\alpha + \frac{l}{3}(2a + Y_l),$$

et, pour $\alpha = o$,

$$\frac{M}{2} = \frac{l}{3}(2a + Y_l).$$

Il est bien entendu que ces moments sont exprimés en unités arbitraires, et que, de plus, l'unité n'est pas la même dans les diverses séries d'expériences.

*Nickel.*

Barreau de $15^{cm},06$.

| Température. | Aimantation permanente. | Aimantation temporaire. | Aimantation totale. |
|---|---|---|---|
| $0^o$..... | 286,38 | 400,40 | 686,78 |
| 100..... | 281,66 | 432,54 | 714,20 |
| 216..... | 244,66 | 470,75 | 715,41 |
| 340..... | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Aiguille de $18^{cm}$.

*Première série.*

| Température. | Aimantation permanente. | Aimantation temporaire. | Aimantation totale. |
|---|---|---|---|
| $0^o$..... | 205,73 | 105,30 | 311,03 |
| 100..... | 196,27 | 120,28 | 316,55 |
| 216..... | 167,38 | 135,26 | 320,64 |
| 340..... | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

*Deuxième série.*

| Température. | Aimantation permanente. | temporaire. | totale. |
|---|---|---|---|
| 50° | 100,21 | 41,94 | 142,15 |
| 100 | 99,14 | 48,52 | 147,66 |
| 150 | 98,24 | 53,64 | 151,88 |
| 200 | 97,95 | 58,00 | 155,95 |
| 225 | 94,35 | 60,24 | 154,59 |
| 250 | 84,86 | 62,14 | 147,00 |
| 275 | 69,19 | 62,56 | 131,75 |
| 300 | 48,58 | 57,02 | 105,60 |
| 340 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

## *Cobalt.*

| Température. | Aimantation permanente. | temporaire. | totale. |
|---|---|---|---|
| 25° | 10,21 | 57,56 | 67,77 |
| 100 | 11,64 | 59,72 | 71,36 |
| 216 | 17,20 | 71,32 | 88,52 |
| 335 | 26,29 | 113,83 | 140,12 |

## *Acier trempé.*

*Première série.* — Trempe dure.

| Température. | Aimantation permanente. | temporaire. | totale. |
|---|---|---|---|
| 25° | 146,78 | 865,50 | 1012,28 |
| 100 | 144,58 | 903,61 | 1048,19 |
| 216 | 138,19 | 975,06 | 1113,25 |
| 335 | 126,05 | 992,15 | 1118,20 |

*Deuxième série.* — Trempe douce.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 25 | 129,75 | 825,00 | 954,75 |
| 100 | 124,57 | 852,52 | 977,09 |
| 216 | 122,80 | 949,01 | 1071,81 |
| 335 | 113,91 | 1085,75 | 1199,66 |

61. On retrouve ainsi les mêmes modifications qui ont été observées directement. Le moment magnétique résiduel du barreau de nickel va constamment en décroissant depuis o jusqu'à devenir nul à 330° environ ; les moments magnétiques total et temporaire vont en croissant, le premier jusqu'à 200°, le deuxième jusqu'à 260° environ, puis décroissent et s'annulent vers 335°.

Pour le cobalt, les trois moments magnétiques vont en croissant avec la température, au moins de 25° à 335°.

Pour l'acier trempé, le moment résiduel décroît quand la température s'élève entre les mêmes limites; tandis que les deux autres moments augmentent d'une façon continue. J'ai pu remarquer en outre, ce que l'on savait déjà, que le moment résiduel est toujours plus petit pour une trempe douce que pour une trempe dure. Les deux autres moments, d'abord plus petits jusqu'au delà de 216°, deviennent ensuite plus grands pour des températures qui commencent au-dessous de 335°; leur accroissement avec la température est donc d'autant plus rapide que la trempe est moins dure.

62. Si les Tableaux précédents concordent avec les Tableaux correspondants obtenus par l'application de la méthode de Gauss pour le sens des variations des moments magnétiques, on peut constater qu'il n'y a pas accord complet pour la grandeur de ces variations; nous devions le prévoir, puisque les champs magnétiques employés dans les deux cas ne sont en général ni de même intensité ni de même forme. Toutefois, ces variations sont du même ordre de grandeur.

Ainsi, si l'on compare les moments magnétiques des barreaux de nickel à 216° et à 0°, on trouve les rapports suivants :

| | | Aimantation totale. | permanente. | temporaire. |
|---|---|---|---|---|
| Barreau de $15^{cm},06$. | Moments calculés ..... Tableau XXII ..... | 1,05 | 0,85 | 1,18 |
| | Moments observés ..... Tableau XXI..... | 1,06 | 0,80 | 1,27 |
| Aiguille de $18^{cm}$. | Moments calculés ..... Tableaux XXIII et XXV.... | 1,03 | 0,90 | 1,29 |
| | Moments observés ..... Tableau VII ..... | 1,08 | 0,88 | 1,56 |

Pour le cobalt, les moments à 335° sont aux moments à 25° dans les rapports :

| | Aimantation totale. | permanente. | temporaire. |
|---|---|---|---|
| Moments calculés..... Tableaux XXVIII et XXIX.. | 2,07 | 2,57 | 1,98 |
| Moments observés..... Tableau XII..... | 2,61 | 2,70 | 2,77 |

Pour l'acier trempé, de 335° à 25° :

| | Aimantation totale. | permanente. | temporaire. |
|---|---|---|---|
| Moments calculés..... Tableaux XXXI, XXXII et XXXIII..... | 1,10 | 0,85 | 1,15 |
| Moments observés..... Tableau XVI..... | 1,12 | 0,72 | 1,19 |

## RÉSUMÉ.

63. En résumé :

1° Dans la première Partie de cette étude, j'ai exposé une disposition d'appareils permettant de comparer les moments magnétiques que prend un barreau de fer, de nickel, de cobalt ou d'acier trempé, lorsqu'on le soumet à une force magnétisante constante à diverses températures comprises entre 0° et 340°.

2° Dans la deuxième Partie, j'ai appliqué la méthode

de van Reese à l'étude de la distribution du magnétisme dans les mêmes conditions.

3° J'ai étudié spécialement l'influence des changements et des oscillations de température sur le moment magnétique permanent d'un barreau préalablement aimanté, principalement pour le nickel et le cobalt; et j'ai indiqué un procédé pour augmenter dans des proportions considérables le moment d'un barreau d'acier, quand on dispose d'un champ magnétique donné.

4° Enfin, j'ai comparé les moments observés directement par la méthode de Gauss aux moments calculés d'après la connaissance de la distribution, et j'ai montré une concordance suffisante entre les nombres obtenus par ces deux procédés.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique du Collège de France, et j'adresse ici mes remerciements à M. Mascart pour les facilités qu'il m'a accordées durant mes recherches.

## RECHERCHES SUR LES APATITES ET LES WAGNÉRITES;

PAR M. ALFRED DITTE.

On rencontre dans la nature un chlorophosphate de chaux renfermant du fluor et répondant à la formule

$$3(Ph\,O^5, 3\,Ca\,O), Ca(Fl, Cl),$$

et que l'on désigne sous le nom d'*apatite*. La présence de ce minéral dans les terrains anciens et les laves volcaniques a fait penser depuis longtemps qu'on pourrait le reproduire par voie ignée; en effet, plusieurs savants ont obtenu des cristaux artificiels d'apatite identiques aux cristaux naturels : M. Daubrée en dirigeant des vapeurs

de chlorure de phosphore sur de la chaux portée au rouge dans un tube de porcelaine (1); M. Manross (2) et M. Briegleb (3), en mettant à profit les doubles décompositions qui s'opèrent entre le chlorure de calcium et les phosphates alcalins; M. Forchhammer (4) en faisant agir à température élevée le phosphate de chaux sur le sel marin. Dans un remarquable Mémoire publié par MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron (5), ces savants, prenant la question à un point de vue plus général, ont obtenu non seulement l'apatite, mais encore un certain nombre de minéraux naturels ou artificiels analogues. Leur méthode consiste à chauffer dans un creuset de charbon un mélange de chlorures ou de fluorures secs, le chlorure, quand il est soluble, devant être de beaucoup prépondérant; en y ajoutant soit de l'acide phosphorique fondu, soit du phosphate d'ammoniaque, de manière à former un phosphate métallique. Les espèces cristallisées ainsi préparées, répondant toutes à la formule générale

$$3(3MO, PhO^5)[M(Cl, Fl)]$$

et cristallisant comme l'apatite naturelle en prismes hexagonaux réguliers avec les faces d'un isoscéloèdre, ont reçu de MM. Deville et Caron le nom générique d'*apatites*.

On trouve également dans la nature des cristaux de fluophosphate de magnésie qui, par leur composition, se rangent à côté de l'apatite. Ce minéral très rare, qui porte le nom de *wagnérite*, a été reproduit pour la première

(1) Daubrée, *Reproduction artificielle de l'apatite, de la topaze et de quelques autres minéraux fluorifères* (*Comptes rendus*, t. XXXII).

(2) Manross, *Experiments* ... Thèse inaugurale. Göttingen, 1852.

(3) Briegleb, *Annalen des Chem. und Pharm.*, t. XCVII, p. 95.

(4) Forchhammer, *Annalen des Chem. und Pharm.*, t. XC, p. 77.

(5) H. Sainte-Claire Deville et Caron, *Mémoire sur l'apatite, la wagnérite et quelques espèces artificielles de phosphates métalliques* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 443).

fois par MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron (Mémoire cité plus haut) en chauffant dans un creuset de charbon un mélange de phosphate d'ammoniaque et de fluorure de magnésium avec un grand excès de chlorure de magnésium. Les cristaux qui se forment dans ces circonstances sont des prismes rhomboïdaux obliques dont la forme primitive est identique à la forme de la wagnérite naturelle; la même méthode a permis à ces savants d'obtenir des cristaux à base de chaux, de manganèse, ou de fer présentant la formule de la wagnérite

$$(3\,MgO, PhO^5)(CaFl, Cl),$$

et ils ont donné le nom générique de *wagnérites* à tous les minéraux naturels ou artificiels dont la composition est exprimée par

$$(3\,MO, PhO^5)(M, Fl, Cl).$$

Les analogies constatées entre l'acide phosphorique et l'acide arsénique permettaient d'espérer la production artificielle de minéraux analogues à l'apatite, mais renfermant de l'arsenic au lieu de phosphore. M. Debray (1) a obtenu en effet des cristaux de chloro-arséniate de chaux, auxquels il a donné le nom d'*apatite arséniée*, soit en fondant de l'arséniate de chaux avec un grand excès de chlorure de calcium, soit en chauffant à 250° un mélange d'eau, de chlorure de calcium et d'arséniate de chaux hydraté. Quelques années plus tard, M. Lechartier (2), appliquant la méthode générale de MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron à la reproduction de la mimetèse (chloro-arséniate de plomb), put obtenir en outre des apatites arséniées de chaux, de baryte et de strontiane, et des

(1) DEBRAY, *Reproduction de phosphates et d'arséniates cristallisés* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI).

(2) LECHARTIER, *Reproduction de la mimetèse et de quelques chloro-arséniates* (*Comptes rendus*, t. LXV, p. 172).

*wagnérites arséniées* de chaux, de magnésie et de manganèse.

Enfin M. Hautefeuille (1), fondant ensemble de l'acide vanadique avec des chlorures de plomb ou de calcium, a pu obtenir soit la vanadinite en prismes hexagonaux réguliers, soit des cristaux de chlorovanadate de chaux isomorphes avec les cristaux de wagnérite naturelle.

MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron avaient observé que, lorsqu'on traite le phosphate de chaux par un excès de chlorure de calcium exempt de fluorure, on n'obtient pas de l'apatite pure; on recueille en effet la plupart du temps un mélange de cristaux d'apatite et de wagnérite; d'autre part, M. Lechartier avait remarqué que, lorsqu'on fond de l'arséniate de chaux avec du chlorure de calcium, à température élevée, on n'a que de l'apatite; à basse température (peu supérieure au point de fusion du chlorure de calcium), on n'a que de la wagnérite; mais aux températures intermédiaires il se produit un mélange des deux espèces de cristaux.

Mes recherches antérieures sur la décomposition des sels par les liquides m'ont conduit à examiner le cas où le liquide considéré est une matière en fusion; ce cas présente un intérêt tout particulier, car la connaissance de ce qui se passe dans ces circonstances peut conduire à se rendre compte de ce fait, que des minéraux différents, composés des mêmes éléments, mais en proportions diverses, ont pu prendre naissance dans les profondeurs du sol, au sein d'un dissolvant formé de substances en fusion. J'ai pu arriver à préciser et à définir les conditions dans lesquelles on obtient, soit de l'apatite, soit de la wagnérite, lorsqu'on chauffe un mélange de phosphate de chaux et de chlorure de calcium.

---

(1) HAUTEFEUILLE, *Reproduction de quelques minéraux vanadifères* (*Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 896).

I. *Action du sel marin sur le phosphate de chaux.* — Quand, après avoir maintenu en fusion pendant une heure ou deux un mélange de chlorure de sodium et de phosphate de chaux purs, on reprend la masse par l'eau, on trouve à la place du phosphate employé de belles aiguilles incolores; elles sont faiblement colorées en jaune par un peu de fer lorsqu'on emploie comme phosphate des os calcinés, pulvérisés, puis lavés avec de l'acide chlorhydrique étendu. La dimension des aiguilles varie avec les proportions relatives de phosphate calcaire et de chlorure alcalin, avec la durée de la chauffe et avec la rapidité plus ou moins grande du refroidissement; elles sont constituées par un chlorophosphate de chaux

$$3(3\,CaO\,PhO^5)\,CaCl,$$

dont la composition est celle de l'apatite.

Donc, le sel marin fondu a réagi sur le phosphate de chaux; il s'est formé du chlorure de calcium qui, se combinant au phosphate non décomposé, l'a transformé en apatite, et du phosphate de soude qui reste dissous dans le sel marin en fusion.

Mais ce phosphate de soude est, à son tour, susceptible de réagir sur le chlorure de calcium, ou sur le chlorophosphate de chaux dissous dans le bain de matière fondue, pour reformer du sel marin et du phosphate de chaux; il pourra donc se produire au sein du liquide igné deux réactions inverses capables de se limiter l'une l'autre, et c'est précisément ce qui a lieu.

Quand on chauffe une faible quantité de phosphate calcaire avec 50 ou 60 fois son poids de sel marin, il est tout entier changé en apatite, mais la réaction est beaucoup moins nette quand on mélange le phosphate avec 3 ou 4 fois seulement son poids de chlorure alcalin. Dans ce cas, la masse fondue est difficile à laver, et le résidu

insoluble, très fréquemment impur. Or, pour étudier le rôle qui appartient, dans la réaction, au phosphate de soude qui se forme, il est bien plus simple d'introduire directement une certaine quantité de ce sel.

Chauffons donc un mélange de sel marin en excès, de phosphate de chaux et de phosphate de soude. Une faible proportion de ce dernier n'empêche pas la transformation du sel de chaux en apatite, mais il n'en est plus de même dès que le phosphate alcalin est en proportion un peu notable. Voici quelques résultats obtenus avec une quantité constante, $2^{gr},5$, de phosphate de chaux pour $100^{gr}$ de sel marin :

| Phosphate de soude pour 100. | Chlore dans 100 parties des cristaux formés : théorique pour apatite pure. | Chlore dans 100 parties des cristaux formés : trouvé. | CaCl contenu dans la solution de sel marin. |
|---|---|---|---|
| 0,0..... | 6,8 | 6,8 | $0^{gr},400$ |
| 2,5..... | 6,8 | 3,9 | petite quantité |
| 5,0..... | 6,8 | 3,6 | » |
| 10,0..... | 6,8 | 2,2 | trace |
| 12,5..... | 6,8 | 0 | pas trace |
| 15,0..... | 6,8 | 0 | » |
| 42,0..... | 6,8 | 0 | » |
| 50,0..... | 6,8 | 0 | » |

Il ressort de ces nombres que les cristaux produits ne sont de l'apatite pure que lorsque le sel marin est en quantité telle, par rapport au phosphate calcaire, que le phosphate de soude produit reste dans le bain en quantité extrêmement faible. Dès que le phosphate alcalin constitue les 11 centièmes environ du bain en fusion, il ne se forme plus de chlorophosphate et, en effet, les cristaux que l'on obtient ne ressemblent plus en rien aux aiguilles d'apatite; ce sont alors de petites paillettes ternes, tantôt

isolées, tantôt assemblées en groupes dont les éléments rayonnent autour d'un centre commun; leur composition répond à la formule

$$PhO^5, 2CaO, NaO;$$

elles renferment en effet :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| $PhO^5$..... | 44,79 | 44,93 |
| CaO..... | 35,61 | 35,44 |
| NaO..... | 19,60 | 19,63 |
| | 100,00 | 100,00 |

Les expériences qui précèdent, répétées en remplaçant le phosphate de chaux par de l'apatite cristallisée pure, conduisent aux mêmes résultats. Si l'on opère en présence de quantités très faibles de phosphate de soude, l'apatite n'est pas altérée; elle est décomposée graduellement à mesure que la proportion de phosphate alcalin augmente, et, quand cette proportion atteint les 11 centièmes de la masse totale, l'apatite est entièrement changée en cristaux ternes de phosphate double de soude et de chaux.

Ainsi, quand on fond ensemble du sel marin et du phosphate calcaire, il se forme de l'apatite et du phosphate de soude. Si l'on augmente peu à peu la quantité de phosphate de chaux employée, on voit s'accroître graduellement la proportion de phosphate alcalin formée, et dans chaque cas il s'établit au sein du liquide fondu un équilibre résultant de deux actions inverses toutes deux possibles : d'une part, celle du chlorure de sodium sur le phosphate de chaux, d'autre part, celle du phosphate de soude sur chlorure de calcium ou sur l'apatite. La transformation du phosphate calcaire en apatite demeure alors incomplète, et dès que le sel fondu renferme 11 centièmes de son poids

de phosphate de soude, le chlorophosphate cesse de se former et l'on n'obtient rien autre que les cristaux de phosphate double $PhO^5, 2CaO, NaO$; l'apatite ne peut se former, puisqu'elle est entièrement détruite par le phosphate de soude dans ces circonstances.

II. *Action du sel marin sur la wagnérite.* — L'on n'observe jamais la formation de wagnérite dans l'attaque du phosphate de chaux par le sel marin, car ce dernier la décompose. De la même façon que l'eau dédouble le chlorure d'antimoine, par exemple, en acide chlorhydrique et oxychlorure, de même le sel marin en fusion enlève à la wagnérite du chlorure de calcium qui se dissout et laisse des cristaux d'apatite qui se déposent. On s'en assure en chauffant de la wagnérite pure avec du sel marin; après fusion et lavage, cette matière est totalement changée en prismes d'apatite, et elle a perdu une fraction de son poids égale à la différence qu'il y a entre un poids donné de wagnérite et la quantité d'apatite qui renferme le même poids d'acide phosphorique. Quant au chlorure de calcium enlevé à la wagnérite, on le retrouve tout entier dans le chlorure de sodium. La décomposition cesse, d'ailleurs, dès que la masse fondue contient une quantité déterminée de chlorure de calcium, mais celle-ci est tellement grande que, pratiquement, il n'est pas possible d'obtenir de la wagnérite en traitant du phosphate de chaux par du chlorure de sodium.

On peut cependant déterminer par l'expérience la valeur de cette quantité limite, et cela en chauffant soit du phosphate de chaux, soit de l'apatite, avec des mélanges de chlorures de sodium et de calcium dans lesquels on augmente progressivement la proportion de ce dernier. Voici quelques-uns des résultats obtenus :

| Apatite. | Sel marin. | Chlorure de calcium. | |
|---|---|---|---|
| gr 1. ..... .. | 80 | 20 | Apatite pure. |
| 1. ..... | 40 | 20 | Apatite pure. |
| 1. ..... | 20 | 40 | Apatite pure. |
| 1. ..... | 20 | 80 | Apatite avec traces de wagnérite. |
| 1. ..... | 10 | 90 | Apatite mêlée de wagnérite. |
| 0,5. ..... | 10 | 90 | Mélange très riche en wagnérite. |

On le voit, l'on ne trouve tout d'abord que de l'apatite inaltérée, et le chlorure de calcium doit dominer dans le bain liquide pour que de la wagnérite puisse exister; avec un mélange contenant 80 centièmes de chlorure de calcium, les cristaux fournis contiennent des traces de wagnérite; la proportion de celle-ci s'accroît à mesure que le bain s'enrichit en chlorure de calcium, mais il y a encore beaucoup d'apatite dans un bain contenant seulement 10 centièmes de son poids de chlorure de sodium.

Ainsi la wagnérite est entièrement dédoublée en apatite et chlorure de calcium, non seulement par le sel marin pur, mais encore par un mélange des deux chlorures renfermant moins de 80 centièmes de chlorure de calcium. Au delà de 80 centièmes, l'existence de la wagnérite devient possible; entre l'apatite, d'une part, et le chlorure de calcium qui tendent à se combiner pour faire de la wagnérite, entre la wagnérite, d'autre part, et le sel marin qui tend à la dédoubler en chlorure de calcium et apatite, ont lieu deux réactions inverses qui déterminent dans le bain fondu un état particulier d'équilibre. Il en résulte la formation d'une certaine quantité de wagnérite qui varie avec la proportion de chlorure de calcium introduit, si l'on suppose l'apatite toujours en excès dans le bain liquide considéré.

III. *Action du chlorure de potassium sur le phosphate*

*de chaux.* — Le chlorure de potassium agit sur le phosphate de chaux ou sur l'apatite absolument de la même manière que le chlorure de sodium, seulement il se produit du phosphate de potasse. Le rôle de celui-ci est, d'ailleurs, de tous points comparable à celui du phosphate de soude dans les expériences faites avec le chlorure de sodium.

IV. *Action du chlorure de calcium sur le phosphate de chaux.* — Nous avons dit plus haut que MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron n'obtenaient pas de l'apatite pure en traitant du phosphate de chaux par un excès de chlorure de calcium; en effet, le résultat obtenu dépend absolument de la quantité de phosphate de chaux employée; on trouve, par exemple :

| Phosphate de chaux. | Chlorure de calcium. | Produit obtenu. |
|---|---|---|
| gr | | |
| 20..... | 100 | Apatite pure. |
| 10..... | 100 | Mélange riche en wagnérite. |
| 4,50..... | 100 | Wagnérite avec traces d'apatite. |
| 4..... | 100 | Wagnérite pure. |

Si donc la quantité de phosphate de chaux est une faible partie de la masse totale, la composition des cristaux obtenus est celle de la wagnérite; si elle est considérable, on n'a plus que de l'apatite. Avec 4 à 5 centièmes au plus de phosphate calcaire, il se produit de la wagnérite seulement, mais si l'on en met davantage on obtient un mélange des deux chlorophosphates, qui se réduit à de l'apatite pure lorsque le poids du phosphate calcaire dépasse le cinquième du poids de chlorure de calcium.

On a des résultats tout semblables quand on chauffe de l'apatite pure déjà formée avec du chlorure de calcium en excès. Une très faible quantité d'apatite se change tout entière en cristaux de wagnérite, mais les nombres du Tableau ci-dessous montrent que la transformation n'est

que partielle si la quantité d'apatite employée dépasse les 7 centièmes environ du poids du chlorure de calcium.

| Apatite. | Chlorure de calcium. | Produit obtenu. |
|---|---|---|
| gr | | |
| 4..... | 100 | Wagnérite pure. |
| 5..... | 100 | Wagnérite pure. |
| 7..... | 100 | Wagnérite avec traces d'apatite. |
| 11..... | 100 | Mélange riche en wagnérite. |

On se rend compte de l'ensemble de ces résultats, en considérant que, dans le chlorure de calcium fondu, la wagnérite dissoute est en partie dissociée avec production d'apatite, et que l'équilibre s'établit à une température donnée entre le chlorure de calcium et une quantité d'apatite parfaitement déterminée. Si donc le poids de phosphate calcaire employé dépasse cette quantité limite, il cristallise à l'état d'apatite. Les choses se passent au sein du chlorure de calcium fondu comme a lieu la cristallisation d'un sel hydraté dans l'eau, où l'on obtient tel ou tel hydrate selon la quantité de sel employée et la température de la liqueur.

D'autre part, les quantités respectives des diverses substances capables de donner lieu à des actions inverses et de se tenir réciproquement en équilibre varient notablement avec la température de l'expérience, et c'est à ce fait que se rattache l'observation de M. Lechartier, qui, avec de l'arséniate de chaux et du chlorure de calcium, obtient de la wagnérite arséniée quand il opère à basse température, et de l'apatite quand il chauffe très fortement le mélange.

V. Ainsi donc, la décomposition des chlorophosphates de chaux par les liquides en fusion s'effectue, comme le dédoublement des sels, par l'eau ou les autres corps liquides à la température ordinaire; elle donne lieu à des équilibres tout à fait du même ordre. Ces propriétés

appartiennent aussi à des composés analogues renfermant, au lieu de phosphore, de l'arsenic ou du vanadium, et on les retrouve dans des sels autres que ceux de chaux; enfin, l'analogie que présentent entre eux les divers éléments halogènes conduit à penser qu'ils pourront remplacer le chlore des chlorophosphates. En effet, après avoir précisé, comme il vient d'être dit, les circonstances dans lesquelles les chlorophosphates prennent naissance, j'ai réussi à obtenir de très nombreux composés absolument semblables à l'apatite et à la wagnérite naturelles. Nous répartirons ces combinaisons dans trois groupes, selon qu'il entrera dans leur composition du brome, de l'iode ou du fluor.

## A. — APATITES ET WAGNÉRITES CONTENANT DU BROME.

### I. — Bromophosphates de chaux.

Lorsqu'on maintient pendant une heure ou deux un mélange de phosphate de chaux et de bromure de sodium à une température peu supérieure au point de fusion de ce bromure et qu'on traite la masse refroidie par l'eau, on trouve que le phosphate calcaire s'est changé en prismes hexagonaux transparents, brillants, et tout à fait semblables aux cristaux d'apatite naturelle; leur composition est, en effet, celle d'une apatite :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $PhO^5, 3CaO$... | 82,29 | 82,30 |
| $CaBr$..... | 17,71 | 17,70 |
| | 100,00 | 100,00 |

Les choses se sont passées comme avec le sel marin et le phosphate de chaux; il se produit du bromophosphate de chaux et du phosphate de soude; la proportion de ce dernier augmente avec le poids de phosphate de chaux employé, et, quand elle atteint une certaine valeur, il

s'établit dans le bromure alcalin fondu un état particulier d'équilibre entre deux réactions inverses, toutes deux possibles, et qui sont, d'une part, l'action du bromure de sodium sur le phosphate de chaux, d'autre part, l'action du phosphate de soude sur l'apatite formée. Quand on n'introduit dans le mélange qu'une quantité minime de phosphate de chaux, tout devient apatite bromée, mais avec une proportion plus grande de phosphate calcaire la transformation de ce dernier demeure incomplète; c'est qu'en effet le phosphate alcalin qui prend alors naissance réagit sur l'apatite elle-même et la détruit. On peut le constater directement; il suffit pour cela de chauffer des cristaux d'apatite avec un excès de bromure de sodium renfermant des quantités variables de phosphate de soude; quand la proportion de ce dernier sel dépasse une certaine limite, toute l'apatite bromée est décomposée, et l'on ne trouve plus à sa place que des paillettes du phosphate double $PhO^5, 2CaO, NaO$, que nous avons déjà vu se former dans des circonstances analogues, en opérant avec le sel marin au lieu du bromure de sodium.

L'action du bromure de sodium sur le phosphate de chaux ne donne jamais lieu à la production de wagnérite, car le bromure de sodium la détruit, il lui enlève du bromure de calcium qui se dissout et laisse des cristaux d'apatite; la réaction s'arrête dès que le bain liquide renferme une certaine quantité de bromure calcique; mais ici encore, comme dans le cas du sel marin, cette quantité limite de bromure de calcium nécessaire pour arrêter la décomposition de la wagnérite est telle, qu'en réalité celle-ci est toujours décomposée par le bromure de sodium.

Ainsi, le bromure de sodium ne peut pas, en agissant sur du phosphate de chaux, donner de la wagnérite bromée, et il en est de même d'un mélange de bromures de

sodium et de calcium ne contenant que peu de ce dernier; mais si l'on en ajoute peu à peu, il finit par arriver un moment où la formation de la wagnérite devient possible. Le bromure de calcium et l'apatite tendent alors à se combiner pour donner de la wagnérite, mais, d'autre part, le bromure de sodium tend à dédoubler cette dernière en apatite et bromure de calcium; l'équilibre s'établit entre ces deux réactions inverses, et si la masse fondue contient de l'apatite en excès, on verra la proportion de wagnérite formée augmenter avec celle du bromure de calcium contenu dans le liquide salin en fusion. Quand celui-ci ne renferme plus de bromure alcalin, c'est-à-dire quand on chauffe un mélange de phosphate de chaux et de bromure de calcium pur, la masse laisse, après lavage, des aiguilles longues, fines et brillantes, souvent terminées par un pointement très aigu; elles renferment :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $CaBr$..... | 39,25 | 39,22 |
| $PhO^5, 3CaO$... | 60,75 | 60,78 |
| | 100,00 | 100,00 |

Ce sont donc des cristaux de wagnérite bromée

$$(PhO^5, 3CaO)CaBr.$$

Cependant, et même avec du bromure de calcium pur, on n'obtient pas toujours de la wagnérite, le résultat dépend de la quantité de phosphate calcaire employé. Une faible quantité de ce phosphate chauffée avec un grand excès de bromure de calcium se change totalement en wagnérite; une proportion un peu plus forte de phosphate donne un mélange de wagnérite et d'apatite, et cette dernière se forme seule dès que le rapport du phosphate au bromure employés dépasse une certaine valeur. Cela tient à ce que, dans le bromure de calcium en fusion, la

wagnérite est en partie dissociée, et qu'à chaque température il s'établit un état déterminé d'équilibre entre le bromure et un poids d'apatite, lui aussi bien déterminé. Si donc le poids total de phosphate de chaux employé dépasse cette quantité limite, le surplus cristallisera à l'état d'apatite. Tout se passe identiquement ici, on le voit, comme lorsqu'il s'agissait des apatites et des wagnérites chlorées.

Les circonstances dans lesquelles les chlorophosphates de chaux se forment ou se détruisent sont donc les mêmes que celles dans lesquelles les bromophosphates de chaux prennent naissance ou se décomposent; les lois suivant lesquelles les premiers sont détruits par les matières en fusion s'appliquent également à la décomposition des seconds, et la connaissance de ces lois permet de déterminer à l'avance les circonstances dans lesquelles il faut se placer pour obtenir les uns ou les autres de ces composés. L'application de la même méthode va nous permettre d'obtenir des combinaisons du même ordre dans lesquelles, au lieu de phosphore, nous introduirons soit de l'arsenic, soit du vanadium.

### II. — Bromo-arséniates de chaux.

Si nous substituons l'arséniate de chaux au phosphate dans les diverses réactions qui viennent d'être décrites, nous obtiendrons des résultats tout à fait analogues. L'arséniate de chaux fondu avec un excès de bromure de sodium est partiellement décomposé avec formation d'arséniate de soude et de bromure de calcium qui s'unit à l'arséniate inaltéré. La masse lavée laisse comme résidu insoluble dans l'eau des cristaux nets, brillants et transparents. Ce sont encore des prismes hexagonaux réguliers terminés par des pointements hexaèdres; toutefois, ils sont plus petits que les prismes de bromophosphate de

chaux obtenus dans des conditions toutes semblables. Leur composition est bien celle d'une apatite

$$3(AsO^5, 3CaO)CaBr,$$

car ils contiennent :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $AsO^5, 3CaO$... | 86,08 | 85,65 |
| CaBr..... | 13,92 | 14,35 |
| | 100,00 | 100,00 |

Les mêmes cristaux se produisent encore quand on chauffe de l'arséniate de chaux avec du bromure de calcium.

La wagnérite correspondante

$$(AsO^5, 3CaO)CaBr$$

peut être obtenue en traitant une petite quantité d'arséniate de chaux par un grand excès de bromure de calcium; les cristaux sont des aiguilles minces et soyeuses qui renferment :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $AsO^5, 3CaO$.... | 66,88 | 66,55 |
| CaBr..... | 33,12 | 33,45 |
| | 100,00 | 100,00 |

Tout se passe comme avec le phosphate de chaux, et l'on obtient, suivant les proportions d'arséniate employées, soit de la wagnérite pure, soit des mélanges variables de ce produit avec de l'apatite, soit enfin de l'apatite seule, et cela pour les raisons qui ont été plus haut exposées.

### III. — Bromovanadates de chaux.

Ils s'obtiennent comme les précédents. Si l'on fond de l'acide vanadique avec un grand excès d'un mélange de

dix parties de bromure de sodium et une de bromure de calcium, la masse refroidie et traitée par de l'eau froide laisse de beaux prismes hexagonaux transparents et brillants, terminés par des pointements à six faces. Ces cristaux sont incolores ; leur composition

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $VO^5, 3CaO$..... | 83,34 | 84,02 |
| $CaBr$..... | 16,66 | 15,98 |
| | 100,00 | 100,00 |

conduit à leur attribuer la formule d'une apatite

$$3(3CaO, VO^5)CaBr.$$

La wagnérite correspondante $(3CaO, VO^5)CaBr$ se produit quand on chauffe de l'acide vanadique avec un grand excès de bromure de calcium pur; on obtient après lavage de belles paillettes blanches et brillantes, qui renferment :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $VO^5, 3CaO$..... | 63,28 | 63,63 |
| $CaBr$..... | 36,72 | 36,37 |
| | 100,00 | 100,00 |

Il faut, quand on prépare ces produits, prévenir l'arrivée de gaz réducteurs à l'intérieur du creuset; ils réduiraient une partie de l'acide vanadique en donnant d'autres cristaux très colorés, desquels il serait très difficile de séparer les substances que l'on cherche à obtenir.

Il est bon également, dans la préparation de tous ces corps à l'aide de bains renfermant du bromure de calcium, d'éviter l'accès de l'air qui le décompose au rouge en donnant de la chaux; et, comme il est à peu près impossible d'empêcher complètement l'accès de l'oxygène, on détruit, au moins en partie, la chaux qui se forme en mélangeant

aux bromures métalliques une certaine quantité de bromure d'ammonium; mais l'introduction de ce dernier sel ne peut avoir lieu en présence de l'acide vanadique: il serait partiellement réduit par les produits de sa décomposition.

La chaux n'est pas la seule base dont le bromure soit susceptible de s'unir avec les phosphates, arséniates, ou vanadates correspondants; toutes celles dont les chlorures ont fourni à MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron des apatites ou des wagnérites permettent de préparer des combinaisons bromées du même ordre.

### IV. — Apatites bromophosphatées a base autre que la chaux.

Deux méthodes différentes permettent de les préparer : 1° on chauffe un bromure métallique, préalablement fondu avec un excès de bromure d'ammonium, de manière à le priver de son eau sans le décomposer, avec une petite quantité de phosphate d'ammoniaque; il se forme un phosphate métallique qui se combine à du bromure, et le composé qui prend alors naissance est soluble dans le sel en fusion et cristallise par refroidissement. Il convient d'opérer la fusion à température aussi basse que possible, et de ne pas la prolonger à cause de la volatilité des bromures métalliques; d'autre part, il faut éviter avec soin le contact de l'air dont l'oxygène changerait partiellement ce bromure en oxyde. La masse saline fondue est abandonnée à un refroidissement très lent; un simple lavage suffit pour isoler les cristaux de bromophosphate.

2° Quand la base considérée est susceptible de former une wagnérite, on obtient, en opérant comme il vient d'être dit, tantôt cette wagnérite, tantôt une apatite, parfois un mélange de ces deux composés, et cela dans les conditions indiquées à propos des bromophosphates de

chaux. Dans ce cas, il est préférable, lorsqu'on veut obtenir l'apatite pure, d'employer comme dissolvant un mélange à proportions convenables du bromure métallique avec du bromure de sodium. On sait que dans un tel mélange les wagnérites ne peuvent pas prendre naissance; il faudra d'ailleurs que la proportion de bromure de sodium ne dépasse pas une certaine limite, car l'apatite elle-même serait alors décomposée. Les combinaisons suivantes ont été obtenues par l'un ou par l'autre de ces procédés.

1. *Apatite de baryte :* $BaBr, 3(3BaO, PhO^5)$. — Quand on chauffe un mélange de phosphate de baryte avec du bromure de sodium contenant une faible proportion de bromure de baryum, on obtient des cristaux qui renferment :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $PhO^5, 3BaO$..... | 85,52 | 85,88 |
| $BaBr$..... | 14,48 | 14,12 |
| | 100,00 | 100,00 |

Ce sont de beaux prismes hexagonaux réguliers, terminés par des pointements à trois ou à six faces; ils sont incolores, transparents et brillants, et se dissolvent facilement à froid dans les acides étendus.

2. *Apatite de strontiane :* $SrBr, 3(3SrO, PhO^5)$. — Obtenue avec un mélange de phosphate d'ammoniaque et de bromure de strontium. Les cristaux sont transparents, incolores, très brillants et très réfringents; ce sont des prismes hexagonaux, terminés par un pointement hexaèdre, dont le sommet est fréquemment tronqué par un plan parallèle à la base; ils se dissolvent aisément dans les acides étendus et contiennent :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $PhO^5, 3SrO$..... | 84,87 | 84,59 |
| $SrBr$..... | 15,13 | 15,41 |
| | 100,00 | 100,00 |

3. *Apatite de manganèse :* $MnBr$, $3(3MnO, PhO^5)$. — On la prépare avec du phosphate d'ammoniaque et un excès de bromure de manganèse; comme celui-ci se décompose aisément, il faut chauffer peu, et pendant trois quarts d'heure tout au plus. Après refroidissement, on trouve à la surface du culot de matière fondue une couche noire qui renferme du bioxyde de manganèse et que l'on sépare avec soin; la portion qui reste alors est d'un beau rose, et elle laisse après lavage de grandes aiguilles cannelées, constituées le plus souvent par de longs prismes transparents, accolés les uns aux autres. Ces cristaux sont toujours colorés en gris rosé, à cause de la difficulté que l'on éprouve à éviter une légère oxydation du protoxyde de manganèse; ils renferment d'ailleurs :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $PhO^5, 3MnO$..... | 84,24 | 83,26 |
| $MnBr$..... | 15,76 | 16,74 |
| | 100,00 | 100,00 |

4. *Apatite de plomb :* $PhBr$, $3(3PbO, PhO^5)$. — Pour préparer cette apatite, il est bon d'éviter la présence d'un excès de bromure de plomb, à cause de la faible solubilité de cette matière dans l'eau. On fond un mélange de 12 parties de phosphate de plomb avec 5 de bromure et un grand excès de bromure de sodium. Après lavage de la masse refroidie, on obtient une poudre cristalline blanc jaunâtre, formée de lamelles hexagonales transparentes ou de petits prismes très courts. Ces cristaux, facilement solubles dans l'acide azotique étendu, renferment :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $PhO^5, 3PbO$ .... | 86,88 | 86,91 |
| $PbBr$ ..... | 13,12 | 13,09 |
| | 100,00 | 100,00 |

### V. — Apatites bromo-arséniées a base autre que la chaux.

On les obtient par les mêmes procédés, mais en substituant des arséniates aux phosphates.

1. *Apatite de baryte :* $BaBr, 3(3BaO, AsO^5)$. — Elle se produit par la fusion d'un mélange d'arséniate de baryte et de bromure de baryum. Elle affecte la forme de longues aiguilles transparentes et très fines, terminées par un pointement dont une des faces est en général beaucoup plus développée que les autres; les aiguilles s'accolent quelquefois de manière à constituer des groupes cannelés qui se feutrent en une masse légère et volumineuse. Ces cristaux se dissolvent très aisément dans les acides étendus et donnent à l'analyse :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $AsO^5, 3BaO$..... | 87,24 | 87,41 |
| $BaBr$ ..... | 12,76 | 12,59 |
| | 100,00 | 100,00 |

2. *Apatite de strontiane :* $SrBr, 3(3SrO, AsO^5)$. — Ce sont de beaux prismes incolores, très brillants et très réfringents, qui se produisent par l'action de l'arséniate d'ammoniaque sur le bromure de strontium. Ils sont, comme le sel phosphoré correspondant, terminés par des pointements à six faces, dont le sommet est coupé par un plan parallèle à la base, et l'analyse donne pour leur composition :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $AsO^5, 3SrO$..... | 86,62 | 86,77 |
| $SrBr$..... | 13,38 | 13,23 |
| | 100,00 | 100,00 |

3. *Apatite de manganèse :* $MnBr, 3(3MnO, AsO^5)$. — Cette substance s'obtient sous la forme de cristaux

prismatiques, volumineux et d'un gris rose, en chauffant de l'arséniate d'ammoniaque avec un mélange de bromures de sodium et de manganèse. Les prismes sont constitués par des aiguilles transparentes, accolées en faisceaux cannelés, et colorés à la suite d'une faible oxydation du protoxyde de manganèse. Ils contiennent :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $AsO^5, 3MnO$ .... | 85,88 | 86,10 |
| $MnBr$..... | 14,12 | 13,90 |
| | 100,00 | 100,00 |

4. *Apatite de plomb :* $PbBr, 3(3PbO, AsO^5)$. — Ce composé se produit lorsqu'on chauffe un mélange de 9 parties d'arséniate de plomb avec 6 de bromure et un grand excès de bromure de sodium. La matière refroidie et lavée laisse une poudre cristalline blanc jaunâtre, formée de petits prismes et de lamelles hexagonales transparentes, souvent associées en groupes présentant l'aspect de feuilles de fougères. Ces cristaux renferment leurs éléments dans les proportions ci-dessous :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $AsO^5, 3PbO$ ..... | 87,71 | 87,19 |
| $PbBr$..... | 12,29 | 12,81 |
| | 100,00 | 100,00 |

### VI. — Apatites bromovanadiées a base autre que la chaux.

Elles prennent naissance quand on fait agir de l'acide vanadique sur un excès de bromure métallique en fusion ; il faut avoir soin d'empêcher le contact des matières avec les gaz réducteurs du fourneau, afin d'éviter la formation d'oxydes inférieurs de vanadium, très difficiles à séparer des cristaux d'apatite.

1. *Apatite de baryte :* $BaBr, 3(3CaO, VO^5)$. — On l'obtient en chauffant de l'acide vanadique avec un mélange de bromure de sodium et d'une faible quantité de bromure de baryum. Les cristaux sont, ou de petits prismes jaune clair un peu grisâtres, ou des lamelles hexagonales transparentes. Au contact de l'acide azotique étendu, ils se colorent en rouge, puis se dissolvent intégralement ; l'analyse de ces cristaux a donné :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $VO^5, 3BaO$..... | 86,24 | 86,68 |
| $BaBr$ ..... | 13,76 | 13,32 |
| | 100,00 | 100,00 |

2. *Apatite de strontiane :* $SrBr, 3(3SrO, VO^5)$. — Lamelles hexagonales, ou petits prismes blanc grisâtre transparents, obtenus par la fusion d'un mélange de bromure de strontium et d'acide vanadique ; les plus beaux cristaux se trouvent à la surface du culot. Ils contiennent :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $VO^5, 3SrO$..... | 84,79 | 85,66 |
| $SrBr$..... | 15,21 | 14,34 |
| | 100,00 | 100,00 |

3. *Apatite de plomb :* $PbBr, 3(3PbO, VO^5)$. — Elle a été obtenue en chauffant un mélange de 1 partie d'acide vanadique avec 8 de bromure de plomb et un grand excès de bromure de sodium ; il reste, après lavage de la matière refroidie, des paillettes hexagonales, jaune d'or, brillantes et transparentes, souvent groupées entre elles, de manière à constituer des sortes d'arborisations. Ces cristaux se colorent en rouge, comme les précédents, au contact de l'acide azotique étendu, puis ils s'y dissolvent entièrement. Leur analyse donne les nombres ci-dessous :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $VO^5, 3PbO$..... | 87,00 | 87,44 |
| $PbBr$ ..... | 13,00 | 12,56 |
| | 100,00 | 100,00 |

VII. — WAGNÉRITES BROMÉES.

Elles sont plus difficiles à obtenir que les apatites, mais cependant la même méthode générale permet de les préparer.

1. *Wagnérite arséniée de manganèse :*

$$MnBr, (3MnO, AsO^5).$$

— Quand on chauffe une petite quantité d'arséniate d'ammoniaque avec du bromure de manganèse, on obtient de beaux cristaux semblables à ceux d'apatite, mais beaucoup plus riches en brome; ce sont des mélanges à proportions variables de wagnérite et d'apatite. Pour avoir la wagnérite à l'état de pureté, il suffit d'opérer avec très peu d'arséniate dans un grand excès de bromure de manganèse : la wagnérite se produit alors seule. On obtient des résultats tout à fait du même ordre en remplaçant l'arséniate ammoniacal par du phosphate d'ammoniaque.

2. *Wagnérite phosphatée de baryte :*

$$BaBr(3BaO, PhO^5).$$

— Elle s'obtient en traitant une petite quantité de phosphate de baryte par un grand excès de bromure de baryum. Le phosphate se change en petits cristaux blancs qui, lavés à l'eau, puis à l'acide azotique très étendu, contiennent :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $PhO^5, 3BaO$..... | 65,74 | 66,81 |
| $BaBr$..... | 34,26 | 33,19 |
| | 100,00 | 100,00 |

Cette matière est toutefois difficile à purifier.

3. *Wagnérite vanadiée de baryte :*

$$BaBr(3BaO, VO^5).$$

— C'est une poudre cristalline blanche, formée de très petites lamelles ou de petits prismes, qu'on prépare en fondant de l'acide vanadique avec un grand excès de bromure de baryum. L'analyse de cette matière peu nette et difficile à purifier a donné les nombres ci-dessous :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $VO^5, 3BaO$..... | 68,13 | 68,33 |
| $BaBr$..... | 31,87 | 31,67 |
| | 100,00 | 100,00 |

4. *Wagnérite de magnésie.* — Lorsqu'on chauffe un mélange de phosphate d'ammoniaque et de bromure de magnésium en excès, on obtient des petits cristaux brillants, solubles dans les acides étendus, et qui paraissent présenter la composition d'une wagnérite; mais il est impossible de les obtenir purs. Le bromure de magnésium, même en présence de bromure d'ammonium, se décompose avec une extrême facilité quand on veut le chauffer fortement et surtout le fondre, et les cristaux de bromophosphate ou de bromo-arséniate que l'on peut obtenir sont toujours mélangés de cristaux de magnésie, de sorte que leur composition reste très incertaine; on ne peut du reste employer un mélange de bromure de magnésium avec un bromure alcalin, dans lequel une wagnérite ne saurait prendre naissance.

Nous voyons, par ce qui précède, que si l'on considère le groupe des apatites et des wagnérites chlorées, il est possible de constituer un second groupe renfermant des composés analogues, présentant la même composition, la même forme cristalline et des propriétés toutes semblables, mais le brome a remplacé le chlore dans leur constitu-

tion. Nous allons établir maintenant qu'on peut obtenir avec l'iode un troisième groupe de composés tout à fait du même ordre.

## B. — APATITES ET WAGNÉRITES CONTENANT DE L'IODE.

La formation d'apatites et de wagnérites iodées s'accomplit théoriquement dans les mêmes conditions que celle des combinaisons chlorées et bromées du même genre, mais il se présente ici quelques difficultés particulières d'exécution.

En général, la chaleur de formation d'un iodure métallique anhydre est notablement inférieure à celle de l'oxyde correspondant; ainsi, par exemple,

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ca + I solide | = CaI + 53,9 cal | Ca + O | = CaO + 66 cal |
| Zn + I » | = ZnI + 24,6 | Zn + O | = ZnO + 43,2 |
| Pb + I » | = PbI + 21,0 | Pb + O | = PbO + 25,5 |

On en conclut, comme l'a fait M. Berthelot, que l'iode des iodures anhydres est facilement déplacé par l'oxygène; d'autre part, les iodures cristallisés et hydratés se décomposent partiellement quand on les chauffe au contact de l'air, et comme on ne peut les fondre dans un courant d'acide iodhydrique, à cause de la facilité avec laquelle ce gaz se dissocie, il en résulte que, lorsqu'on essaye de porter un iodure jusqu'à sa température de fusion, même en évitant autant que possible le contact de l'air, il se détruit en très grande partie, et l'on n'a plus qu'un mélange d'oxyde ou d'oxyiodure avec un peu d'iodure; celui-ci peut même disparaître tout à fait quand on maintient la masse au rouge sombre pendant quelque temps; aussi la formation de wagnérites de calcium ou de magnésium, par exemple, ne peut-elle être réalisée en fondant des phosphates ou des

arséniates de ces bases avec un excès des iodures correspondants, qui se détruisent avant même d'entrer en fusion ignée. Toutefois, ces composés pourront être obtenus par un autre procédé, sur lequel je me propose de revenir ultérieurement.

Mais si l'on ne peut fondre les iodures métalliques purs sans les décomposer, on peut tourner la difficulté en mettant à profit les observations de MM. Berthelot et Ilosvay. Ces savants ont en effet montré (1) qu'un certain nombre de systèmes formés par l'association de deux sels peut présenter une chaleur de dissolution moindre que la somme de celles de leurs composants, ce qui indique la formation de sels doubles. Ces phénomènes, qu'on observe, par exemple, avec les chlorures de magnésium et de potassium, avec ceux de calcium et de potassium, avec le bromure de baryum et le chlorure de baryum, etc., se produisent également avec certains iodures. Quand on les associe avec un iodure alcalin, ceux qui, dans ces conditions, peuvent donner naissance à des iodures doubles formés avec dégagement de chaleur, se trouvent présenter ainsi un plus grand degré de stabilité que quand ils sont seuls, et tels d'entre eux, qui se décomposent avec facilité quand on les chauffe isolément, peuvent être fondus sans éprouver de décomposition notable en présence de l'iodure de sodium. Un tel mélange peut donner naissance à des apatites quand on le chauffe soit avec de l'acide vanadique, soit avec un phosphate ou avec un arséniate d'ammoniaque.

Cependant un nouvel embarras se présente encore : les apatites sont décomposées par l'iodure alcalin s'il ne renferme pas, à la température de l'expérience, une certaine proportion minimum d'iodure métallique; on obtient

(1) BERTHELOT et ILOSVAY, *Sur les sels doubles préparés par fusion* (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1487-1551).

alors un sel bien cristallisé, phosphate, arséniate ou vanadate, mais il ne retient pas trace d'iode. Il faut donc en définitive n'opérer que sur un mélange à proportions convenables d'iodure alcalin et d'iodures métalliques, éviter avec le plus grand soin l'accès de l'oxygène, et enfin ne maintenir la matière en fusion que pendant peu de temps, à cause de la volatilité des iodures. Même quand on observe ces diverses précautions, on ne peut empêcher un dégagement d'iode pendant la chauffe; cependant on obtient sous la forme de cristaux bien nets des apatites iodées. En voici quelques exemples.

### I. — Apatites de baryte.

1. *Iodophosphate:* $BaI, 3(3BaO, PhO^5)$. — On chauffe, pendant une heure au plus, un mélange à poids égaux d'iodures de baryum et de sodium, avec un peu de phosphate d'ammoniaque; la masse est refroidie très lentement, puis lavée; elle laisse de beaux prismes hexagonaux terminés à chaque extrémité par un pointement à six faces. Ces cristaux transparents, brillants et incolores, se dissolvent aisément dans les acides étendus; ils contiennent, comme l'indique leur formule :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $PhO^5, 3BaO$..... | 81,77 | 82,18 |
| $BaI$..... | 18,23 | 17,82 |
| | 100,00 | 100,00 |

2. *Iodo-arséniate :* $BaI, 3(3BaO, AsO^5)$. — Ces cristaux s'obtiennent identiquement de la même façon que ceux qui précèdent, en substituant de l'arséniate d'ammoniaque au phosphate ammoniacal; ce sont encore de beaux prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces; ils sont transparents, incolores, et contiennent :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $AsO^5, 3BaO$ ..... | 83,72 | 84,10 |
| BaI..... | 16,28 | 15,90 |
| | 100,00 | 100,00 |

3. *Iodovanadate :* $BaI, 3(3BaO, VO^5)$. — En fondant une faible quantité d'acide vanadique avec un mélange à poids égaux d'iodures de baryum et de sodium, on obtient des prismes hexagonaux transparents, brillants et faiblement colorés en jaune; ees cristaux sont très denses, et leur analyse conduit aux nombres ci-après :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $VO^5, 3BaO$..... | 82,91 | 83,11 |
| BaI..... | 17,09 | 16,89 |
| | 100,00 | 100,00 |

II. — Apatites de strontiane.

1. *Iodophosphate :* $SrI, 3(3SrO, PhO^5)$. — On l'obtient sous la forme de cristaux incolores et transparents, prismes hexagonaux courts, terminés par deux pointements hexaèdres, quand on fond un mélange d'iodures de strontium et de sodium avec un peu de phosphate d'ammoniaque. On doit ne chauffer que peu de temps, sinon le sel s'altère; de plus, quand le poids d'iodure alcalin dépasse le double de celui de l'iodure de strontium, les cristaux, très nets d'ailleurs, que l'on recueille sont un phosphate de strontiane $PhO^5, 2SrO$. La composition de l'apatite est la suivante :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $PhO^5, 3SrO$ ..... | 79,66 | 79,93 |
| SrI..... | 20,34 | 20,07 |
| | 100,00 | 100,00 |

2. *Iodo-arséniate :* $SrI, 3(3SrO, AsO^5)$. — Il se produit avec de l'arséniate d'ammoniaque dans les mêmes condi-

tions que l'iodophosphate et en chauffant très peu de temps; le lavage de la masse refroidie permet d'isoler des aiguilles blanches d'apatite qu'on sépare par décantation d'une substance amorphe qui les accompagne et qui est beaucoup plus légère; celle-ci est d'autant plus abondante que le bain en fusion renferme plus d'iodure de strontium. Les cristaux sont encore des aiguilles transparentes terminées par deux pointements; ils contiennent :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $AsO^5, 3SrO$ ..... | 83,46 | 82,62 |
| $SrI$ ..... | 16,54 | 17,38 |
| | 100,00 | 100,00 |

Si l'on emploie trop d'iodure de sodium, on n'obtient que des cristaux d'arséniate de strontiane, $AsO^5, 2SrO$.

### III. — Apatites de chaux.

1. *Iodovanadate :* $CaI, 3(3CaO, VO^5)$. — Lorsqu'on fond une petite quantité d'acide vanadique avec un mélange à parties égales d'iodures de calcium et de sodium, il se forme toujours beaucoup de chaux; néanmoins la masse refroidie et lavée donne un résidu qui, traité par une solution de nitrate d'ammoniaque pour lui enlever la chaux libre, laisse des cristaux transparents et incolores. Leur forme est toujours celle d'un prisme hexagonal régulier terminé par des pyramides à six faces; ils renferment :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $VO^5, 3CaO$ ..... | 78,37 | 78,15 |
| $CaI$ ..... | 21,63 | 21,85 |
| | 100,00 | 100,00 |

2. *Iodo-arséniate.* — Il se produit dans les mêmes circonstances, mais avec plus de difficulté que le précédent.

IV. — Wagnérites de plomb.

1. *Iodophosphate :* $PbI(3PbO,PhO^5)$. — On chauffe avec un grand excès d'iodure de sodium un mélange de deux parties de phosphate de plomb avec une d'iodure; après lavage de la matière refroidie, il reste des petits cristaux jaune d'or. Ce sont des prismes souvent groupés en faisceaux, qui contiennent :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $PhO^5, 3PbO$..... | 62,38 | 63,79 |
| $PbI$..... | 37,62 | 36,21 |
| | 100,00 | 100,00 |

2. *Iodo-arséniate :* $PbI(3PbO, AsO^5)$. — Lorsqu'on fond un mélange de 1 partie d'iodure de plomb avec 3 d'arséniate et un grand excès d'iodure de sodium, on obtient une matière qui laisse, après lavage, des cristaux jaunes très petits, dont la forme est difficile à distinguer; ils se dissolvent aisément à chaud dans l'acide nitrique étendu, et l'analyse donne pour leur composition :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $AsO^5, 3PbO$..... | 65,71 | 66,12 |
| $PbI$..... | 34,29 | 33,88 |
| | 100,00 | 100,00 |

Nous avons donc, avec l'iode, un groupe de corps qui correspondent aux composés formés par le brome et par le chlore, et qui prennent naissance dans des conditions toutes semblables. Ces composés sont détruits, nous l'avons vu, dans des circonstances bien déterminées, par la masse en fusion qui les dissout, et l'on n'obtient plus alors qu'un sel exempt de chlore, de brome ou d'iode, souvent d'ailleurs très nettement cristallisé. On trouve dans ce fait un procédé général qui permet d'obtenir par

voie sèche, et sous la forme de cristaux, des phosphates, des arséniates et des vanadates métalliques. J'ai décrit un certain nombre de ces derniers, préparés à l'aide de cette méthode (1).

## C. — APATITES ET WAGNÉRITES CONTENANT DU FLUOR.

Parmi les chlorophosphates naturels, ou au nombre de ceux qui ont été obtenus par MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron, il en est quelques-uns qui renferment du fluor en proportion variable, cet élément y remplaçant une quantité de chlore équivalente. Toutes les analogies conduisaient à admettre la possibilité d'obtenir des substances pures de tout mélange et ne renfermant que du fluor; j'ai pu, en effet, préparer des cristaux présentant la même composition que l'apatite naturelle et la même forme de prismes hexagonaux terminés par des pointements à six faces; deux méthodes générales conduisent à ce résultat :

### I. — Apatites fluophosphatées.

1° On place dans un creuset de platine une certaine quantité de phosphate métallique, celui de chaux par exemple, avec le triple environ de son poids de fluorure de potassium fondu et un grand excès de chlorure de potassium, puis on porte le mélange au rouge pendant cinq ou six heures. La masse refroidie et reprise par l'eau laisse de belles aiguilles ayant la forme de l'apatite. Leur composition :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $PhO^5, 3CaO$..... | 91,69 | 92,26 |
| $CaFl$..... | 8,31 | 7,74 |
| | 100,00 | 100,00 |

(1) A. Ditte, *Production par voie sèche de vanadates cristallisés* (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1048).

est bien celle qui correspond à la formule

$$CaFl, 3(CaO, PhO^5).$$

Ces cristaux ne renferment pas trace de chlore, et cependant nous avons vu précédemment qu'on peut obtenir le chlorophosphate de chaux en chauffant un mélange de phosphate calcaire et de chlorure de potassium; celui-ci, en effet, attaque lentement le phosphate : il se forme du chlorure de calcium, jusqu'à ce qu'un certain équilibre se soit établi entre les substances réagissantes et que la formation de l'apatite chlorophosphatée soit devenue possible. Ici l'intervention du fluorure alcalin vient modifier complètement les conditions de cet équilibre.

On sait, d'après les déterminations de M. Guntz, que la formation du fluorure de calcium dégage, à la température ordinaire, plus de chaleur que celle du chlorure; il en est probablement de même à température élevée, et, dans ces conditions, en vertu du principe du travail maximum, le chlorure de calcium ne se formera pas, le fluorure seul prendra naissance, et il en résultera une apatite renfermant du fluor et complètement dénuée de chlore; les données de l'expérience sont conformes avec les indications de la théorie.

La quantité de fluorure de potassium mêlée au chlorure alcalin doit toujours demeurer fort petite et ne pas dépasser les 5 centièmes du poids de ce dernier. S'il y avait trop de fluorure, le phosphate de chaux serait totalement décomposé en donnant seulement du fluorure de calcium.

Les chaleurs de formation des fluorures de baryum, de strontium, etc., sont, d'après M. Guntz, légèrement inférieures, à la température ordinaire, à celles des chorures correspondants; elles leur deviennent, selon toute apparence, supérieures à température élevée; car des apatites

formées par d'autres bases que la chaux prennent naissance dans les mêmes conditions que l'apatite calcaire. Toutefois, on obtient plus rapidement de beaux cristaux en opérant comme il suit :

2° On introduit, dans un creuset de platine, un mélange à proportions convenables de fluorure de calcium et d'acide phosphorique, on ajoute un excès de chlorure de potassium et l'on chauffe, pendant quelques heures. Le contenu du creuset est traité par l'eau, une fois que la matière est refroidie, et l'on obtient des cristaux de fluophosphate. Les plus beaux sont réunis dans un anneau, qui adhère le long des parois du creuset à la surface de la matière fondue, les autres sont disséminés dans toute la masse; la réaction peut être représentée, soit par la formule

$$6\,PhO^5 + 10\,CaFl = 3(3\,CaO, PhO^5)\,CaFl + 3\,PhO^2Fl^3,$$

soit par

$$24\,PhO^5 + 50\,CaFl = 5[3(3\,CaO, PhO^5), CaFl] + 9\,PhFl^5.$$

Les composés fluorés du phosphore sont, comme M. Moissan l'a fait voir, volatils et ils disparaissent; le chlorure de potassium ne paraît jouer d'autre rôle que celui d'un dissolvant, au sein duquel la cristallisation de l'apatite s'effectue. Il est commode, le plus souvent, d'employer au lieu d'acide phosphorique du phosphate d'ammoniaque, et avec des quantités de matière calculées à l'aide de l'une des formules précédentes, on obtient de bons résultats. Il faut éviter, dans le bain fondu, la présence d'un excès de phosphate d'ammoniaque, par conséquent d'acide phosphorique, qui le rendrait acide et ne donnerait que des cristaux plus ou moins corrodés.

En remplaçant le spath fluor par des fluorures de baryum, de strontium, de magnésium, on obtient les apatites correspondantes.

1. *Fluophosphate de chaux :* $3(3CaO, PhO^5)CaFl$. — Cette apatite, dont la composition a été donnée plus haut, se présente en cristaux transparents, très brillants, quand ils sont un peu volumineux; ce sont tantôt de longues aiguilles striées parallèlement aux arêtes latérales, tantôt des prismes courts terminés par des pyramides à six faces et souvent groupés entre eux; ils se dissolvent à froid et même à chaud dans l'acide azotique dilué; l'acide sulfurique les attaque même à froid, en dégageant de l'acide fluorhydrique.

2. *Fluophosphate de strontiane :* $3(3SrO, PhO^5)SrFl$. — Le fluophosphate de chaux a été obtenu avec du fluorure de calcium naturel; les suivants ont été préparés à l'aide de fluorures artificiels provenant de la saturation directe de l'acide fluorhydrique par la base considérée; les cristaux d'apatite sont d'autant plus nets et plus volumineux qu'ils ont pris naissance dans un bain plus abondant.

L'apatite fluorée de strontiane est absolument analogue à celle de chaux; elle offre la même forme cristalline, à cela près que le sommet des pyramides terminales est remplacé le plus souvent par une facette parallèle à la base; les cristaux renferment :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $3SrO, PhO^5$ | 90,92 | 91,53 |
| $SrFl$ | 9,08 | 8,47 |
| | 100,00 | 100,00 |

3. *Fluophosphate de baryte :* $3(3BaO, PhO^5)BaFl$. — Cette apatite est tout à fait pareille aux précédentes, mais les cristaux sont plus petits et, pour les obtenir, il faut maintenir au rouge pendant plus longtemps le creuset dans lequel la réaction s'effectue. Il faut, en outre, que la matière en fusion renferme un peu de fluorure de potassium, sans quoi l'on pourrait n'obtenir qu'un phosphate

double de baryte et de potasse, $PhO^5, 2BaO, KO$; les cristaux d'apatite contiennent :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $PhO^5, 3BaO$..... | 90,83 | 91,15 |
| $BaFl$..... | 9,17 | 8,85 |
| | 100,00 | 100,00 |

4. *Fluophosphate de magnésie :* $3(3MgO, PhO^5)MgFl$. — Ce sont de petits cristaux incolores, transparents et très brillants, prismes hexagonaux pyramidés qui renferment :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $PhO^5, 3MgO$..... | 92,67 | 92,69 |
| $MgFl$..... | 7,33 | 7,31 |
| | 100,00 | 100,00 |

5. *Fluophosphate de fer.* — Lorsqu'on chauffe un mélange de phosphate d'ammoniaque, de fluorure de fer et de chlorure de potassium, on obtient des aiguilles vert clair ayant la forme des cristaux d'apatite ; toutefois, leur analyse n'a pas été faite, car elles sont constamment mêlées avec des petites lamelles d'une matière étrangère dont je n'ai pu les séparer.

Les cristaux qui viennent d'être décrits contiennent tous de l'acide phosphorique ; celui-ci peut, comme dans les apatites chlorées, bromées ou iodées, être remplacé par de l'acide arsénique ou par de l'acide vanadique, qui donnent l'un et l'autre des composés du même genre que les apatites fluophosphatées.

### II. — Apatites fluo-arséniées.

On les obtiendra comme les fluophosphates, en chauffant un poids déterminé d'un arséniate métallique avec le triple environ de fluorure neutre de potassium et un grand excès de chlorure de potassium ; ou bien en chauffant un

mélange en proportions convenables d'acide arsénique ou d'arséniate d'ammoniaque et du fluorure de la base dont on veut former l'apatite, le tout avec un excès de chlorure de potassium. Quand on emploie l'arséniate d'ammoniaque, on ne peut opérer dans un creuset de platine, qui serait attaqué profondément par l'arsenic, qui figure au nombre des produits de décomposition pyrogénée de l'arséniate d'ammoniaque; on peut se servir d'un vase de porcelaine, qui, en raison de la faible proportion de fluorure que la matière en fusion renferme, n'est que légèrement altéré.

Les réactions sont analogues à celles qui fournissent les fluophosphates, et l'on obtient de bons résultats en mettant en présence des quantités de matières calculées d'après l'une des formules

$$6\,AsO^5 + 10\,CaFl = 3\,(3\,CaO, AsO^5)\,CaFl + 3\,AsO^2Fl^3,$$
$$24\,AsO^5 + 50\,CaFl = 5\,[3\,(3\,CaO, AsO^5)\,CaFl] + 9\,PhFl^5,$$

en y introduisant la base sur laquelle on veut opérer.

1. *Fluo-arséniate de chaux :* $3\,(3\,CaO, AsO^5)\,CaFl$. — Obtenue par l'un ou l'autre des procédés indiqués, l'apatite arséniée de chaux se présente en cristaux très brillants et transparents. Ce sont des prismes hexagonaux réguliers terminés par des pyramides, dont les faces sont striées parallèlement aux arêtes des bases. Ils se dissolvent facilement dans les acides étendus et dégagent des vapeurs d'acide fluorhydrique, quand on les met en contact à froid avec de l'acide sulfurique. Ils contiennent :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $AsO^5, 3\,CaO$ ..... | 94,38 | 93,86 |
| $CaFl$..... | 5,62 | 6,14 |
| | 100,00 | 100,00 |

2. *Fluo-arséniate de strontiane :* $3\,(3\,SrO, AsO^5)\,SrFl$. — En chauffant deux parties de fluorure de strontium

avec trois parties d'arséniate d'ammoniaque et du chlorure de potassium en excès, on obtient de belles aiguilles, toutes pareilles à celles du fluo-arséniate de chaux, mais plus fines; elles jouissent des mêmes propriétés et renferment :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $AsO^5, 3SrO$..... | 93,08 | 92,80 |
| $SrFl$..... | 6,92 | 7,20 |
| | 100,00 | 100,00 |

La baryte donne lieu à une apatite toute semblable.

3. *Fluo-arséniate de magnésie* : $3(3MgO, AsO^5)MgFl$. — Cristaux nets et brillants, provenant de l'action d'une partie de fluorure de magnésium sur trois parties d'arséniate d'ammoniaque en présence d'un excès de chlorure de potassium. Ils ont la même forme que les produits précédemment décrits, et leur analyse fournit les résultats ci-dessous :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $AsO^5, 3MgO$... . | 94,34 | 94,42 |
| $MgFl$ ..... | 5,66 | 5,58 |
| | 100,00 | 100,00 |

### III. — Apatites fluovanadiées.

Leur production est plus difficile que celle des apatites contenant du chlore, du brome ou de l'iode.

Quand on porte au rouge un mélange de fluorure de calcium et d'acide vanadique avec un excès de chlorure de potassium, les poids de matières réagissantes étant calculés à l'aide d'une formule semblable à celles qui ont été données plus haut, on obtient des aiguilles d'apatite vanadiée, mais en faible quantité; le rendement est meilleur quand on augmente la proportion de spath fluor, mais il reste toujours notablement inférieur à celui qu'indiquerait la réaction théorique exprimée par la formule; de plus, la

masse fondue, qui, reprise par l'eau, laisse des aiguilles d'apatite, donne une liqueur jaune qui renferme de la chaux et du vanadium. Les réactions sont ici plus complexes : d'une part, l'acide vanadique, en réagissant sur le spath calcaire, donne bien de l'apatite, mais, d'autre part, le fluorure de calcium dissous dans le chlorure alcalin fondu, ou partiellement décomposé par lui, attaque l'acide vanadique avec une extrême énergie; cette action, tout à fait secondaire quand il s'agissait des acides arsénique ou phosphorique, devient ici très importante, et une grande partie de l'acide vanadique disparaît sous la forme d'un composé particulier soluble dans l'eau; on comprend que ce fait abaisse singulièrement le rendement en apatite.

Il est encore à tenir compte d'une autre action, savoir la décomposition de l'apatite formée par le bain lui-même au milieu duquel elle prend naissance, tant que ce dernier ne contient pas une certaine proportion de fluorure. Ce phénomène est peu intense avec la chaux, en ce sens qu'il suffit d'une très petite quantité de spath fluor pour que l'existence du composé $3(3CaO, VO^5)CaFl$ soit possible, mais il n'en est plus de même avec la strontiane, et surtout avec la baryte ou la magnésie. Si l'on n'introduit qu'une minime proportion de fluorure, l'équilibre indispensable à l'existence du fluovanadate ne peut s'établir, et l'on n'obtient qu'un vanadate; mais si le fluorure est en proportion plus grande, il attaque immédiatement l'acide vanadique, dont la majeure partie passe à l'état de combinaison soluble. Il en résulte que la formation du fluovanadate, relativement facile avec la chaux, l'est beaucoup moins avec les autres bases.

1. *Fluovanadate de chaux :* $3(3CaO, VO^5)CaFl$. — Ce composé, obtenu comme on vient de l'expliquer, est en belles aiguilles incolores et transparentes, ayant la même forme cristalline que les autres apatites. On peut encore

le produire en fondant d'abord $1^{éq}$ d'acide vanadique avec $3^{éq}$ de chaux, réaction fortement exothermique, puis en chauffant le vanadate ainsi obtenu avec un grand excès de chlorure de potassium renfermant une très faible proportion de spath fluor. Toutefois, ce vanadate de chaux ne se dissout que très lentement dans le bain de chlorure, et il faut maintenir la masse en fusion pendant un grand nombre d'heures, si l'on veut arriver à la transformation totale du vanadate en cristaux pyramidés d'apatite. Ceux-ci contiennent :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| $VO^5, 3CaO$..... | 92,39 | 93,09 |
| $CaFl$..... | 7,61 | 6,91 |
| | 100.00 | 100.00 |

2. *Fluovanadate de strontiane :* $3(3SrO, VO^5)SrFl$. — Il s'obtient par l'une des méthodes générales, mais les aiguilles d'apatite sont toujours mélangées de fluorure de strontium en excès et de cristaux de vanadate de strontiane, dont il est très difficile de les séparer entièrement.

3. Avec les fluorures de baryum et de magnésium, je n'ai pu obtenir de cristaux d'apatites, mais seulement des vanadates cristallisés. En augmentant dans le bain en fusion la proportion de fluorure, de manière à rendre possible la formation d'un fluovanadate, c'est la réaction secondaire signalée plus haut qui se produit; l'acide vanadique est attaqué par le fluorure et l'on obtient surtout alors des combinaisons solubles renfermant du vanadium et du fluor, et dont l'étude fera l'objet d'un travail ultérieur.

## Conclusions.

Il résulte en définitive des recherches exposées dans ce travail que l'apatite et la wagnérite naturelles sont les types d'un groupe extrêmement nombreux de corps pré-

sentant, avec les mêmes formes cristallines, des propriétés générales tout à fait analogues. Leur composition rentre toujours dans l'une des formules

$$3(3MO, AO^5)MB \quad \text{ou} \quad (3MO, AO^5)MB$$

selon qu'il s'agira d'une apatite ou d'une wagnérite, A pouvant être du phosphore, de l'arsenic ou du vanadium, B, du chlore, du brome, de l'iode ou du fluor; en M enfin peuvent figurer un certain nombre de métaux. A côté des composés ainsi définis, viennent s'en placer d'autres plus complexes, renfermant en place de B deux éléments halogènes, le chlore et le fluor par exemple; telles sont les apatites et les wagnérites naturelles, ainsi que certains des cristaux obtenus par MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron. Enfin rien *a priori* ne s'oppose à l'existence de combinaisons plus compliquées encore, dans lesquelles A et B seraient l'un et l'autre remplacés par deux ou plusieurs éléments de la même famille, introduits isomorphiquement dans des proportions quelconques.

## NOUVEAU MOYEN D'ÉPROUVER LA PURETÉ DES CORPS VOLATILS;

PAR M. E. DUCLAUX.

J'ai publié dans ma Thèse (1) et étudié de très près depuis (2), à la fois pratiquement et théoriquement, un

(1) *Annales de l'École Normale supérieure;* 1865.

(2) *Recherches sur les vins* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. III; 1874), et *Sur les forces élastiques des vapeurs émises par les mélanges de deux liquides* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIV; 1878).

procédé de dosage des divers alcools ou acides volatils. J'ai fait voir que, lorsqu'on distille un volume déterminé d'une solution étendue de l'un de ces corps, dont on recueille des prises égales, les quantités d'acide ou d'alcool contenues dans chacune de ces prises vont en croissant ou en décroissant suivant une loi régulière, caractéristique du corps sur lequel on opère, et telle que ce corps passe dans les premiers produits de la distillation en quantités d'autant plus grandes, et se montre, par suite, d'autant plus volatil en solution étendue, que son équivalent et son point d'ébullition à l'état pur sont plus élevés.

Lorsque deux ou plusieurs de ces corps sont mélangés dans une liqueur, chacun d'eux se comporte comme s'il était seul, et de la marche des nombres qui représentent la quantité du mélange passée dans chacune des prises successives, on peut, par comparaison avec les nombres caractéristiques de chaque alcool ou de chaque acide, déduire la nature et la proportion approximative des corps mélangés, en opérant sur des quantités de matière qui échapperaient à tout autre moyen d'étude et de dosage.

J'ai eu souvent à me servir de cette méthode et je l'ai appliquée à la solution de problèmes fort divers. Je voudrais montrer aujourd'hui qu'elle permet de mettre en évidence le mélange de deux acides volatils dans des cas où tous les autres critériums de pureté sont en défaut, et de démontrer que, quels que soient les soins apportés, la préparation à l'état pur d'un acide gras de degré supérieur à l'acide acétique est encore un problème à résoudre.

Soumettons à la distillation une solution étendue de l'un de ces acides, de façon à le partager en deux parties à peu près egales, que nous redistillerons séparément en fractionnant les prises et en recherchant la proportion d'acide dans chacune d'elles. Si l'acide initial est pur, les deux distillations nouvelles marcheront parallèlement et devront fournir des nombres identiques, sauf les petites

variations dues aux erreurs d'expérience. Pour peu, au contraire, que l'acide étudié contienne d'un acide plus ou moins volatil que lui en solution étendue, les deux parties séparées par la première distillation seront différentes et, redistillées, fourniront des nombres qui renseigneront sur la nature et la proportion du corps formant impureté.

Voilà pour la théorie. Voici maintenant la meilleure pratique. On opère sur $2^{cc}$ de l'acide à étudier, qu'on étend à $110^{cc}$, pour pouvoir utiliser les nombres donnés dans mon travail sur les vins, qui se rapportent tous à ce volume de liquide. Ces nombres indiquent de suite à quel volume il faut distiller les $110^{cc}$ du mélange, pour partager l'acide en deux parties à peu près égales, l'une qu'on recueille à l'extrémité du réfrigérant, l'autre qui reste dans la cornue (1). Ces deux parties, ramenées individuellement à $110^{cc}$, sont distillées à part, en suivant les indications données dans mon travail sur les vins, auxquelles je n'ai rien à changer. J'ai pourtant trouvé bon, pour la régularité des opérations, de faire les distillations non dans une cornue, mais dans un ballon de $250^{cc}$ environ, dans le col duquel vient pénétrer l'extrémité recourbée du tube du réfrigérant. Quand on opère avec une cornue, les vapeurs qui se forment avant que le liquide soit en ébullition se condensent sur les parois, et viennent se mélanger dans le récipient, en plus ou moins grande abondance, aux vapeurs condensées du liquide

(1) Cette condition d'égalité n'est pas absolue, et il y a quelquefois utilité à la modifier, quand on opère, par exemple, sur un mélange de deux corps à peu près également volatils, qu'une distillation à moitié sépare mal, mais qui, en général, passent en quantités beaucoup plus inégales dans les dix ou vingt premiers centimètres cubes du liquide distillé, ou se concentrent de même dans les dix ou vingt centimètres cubes restant dans la cornue. Je ne donne ici qu'une règle générale, facile à faire plier dans les cas particuliers.

bouillant. Or la loi de formation de ces vapeurs n'est pas la même à toutes les températures; la proportion d'acide qu'elles contiennent varie, et il en résulte, pour la première prise, des irrégularités de dosage qui retentissent sur les prises suivantes et troublent le parallélisme des deux distillations dans lesquelles on cherche un critérium de pureté. Avec le ballon, on n'a rien de pareil à craindre. Les vapeurs ne dépassent la courbure du tube du réfrigérant que lorsqu'elles sont en pleine ébullition et que la loi de leur production est devenue régulière. Un dosage à l'eau de chaux permet de déterminer la quantité d'acide dans chacune des dix prises successives de $10^{cc}$, et de calculer la série des nombres qui représentent la marche de la distillation. Nous allons prendre une idée de la régularité qu'elle peut revêtir en étudiant l'acide le plus facile à obtenir dans un état de pureté absolue, l'acide acétique.

### ACIDE ACÉTIQUE.

Je donnerai, une fois pour toutes, à propos de cet acide, ma manière d'obtenir et de présenter les résultats. Le titre acide des diverses prises étant déterminé, comme je l'ai dit, au moyen de l'eau de chaux, il est plus ou moins utile, suivant les cas, de calculer trois séries de nombres.

L'une, $\alpha$, donne les quantités d'acide passées dans chacune des dix prises consécutives. Elle indique de suite si la teneur des diverses prises augmente ou diminue, ou si, après avoir diminué au commencement, elle augmente vers la fin. Dans le premier cas, on a affaire à de l'acide formique ou à de l'acide acétique; dans le second, à des acides de degré plus élevé que l'acide propionique; dans le troisième, à un mélange de ces corps. La marche croissante ou décroissante plus ou moins rapide des nombres permet ensuite de savoir à quel acide on a affaire.

La colonne A donne les rapports à la quantité totale d'acide passée à la distillation des quantités d'acide passées dans les 10, 20, 30, 40, ... premiers centimètres cubes. La colonne B donne les rapports de ces mêmes quantités à la quantité totale d'acide introduite dans le vase à distillation. Les nombres de ces deux colonnes sont très différents pour l'acide acétique et l'acide formique, dont une portion considérable (le tiers environ pour l'acide formique, le cinquième environ pour l'acide acétique) reste dans les résidus de la distillation aux $\frac{40}{44}$. Ils sont au contraire très voisins pour l'acide propionique et ses homologues supérieurs, qui s'échappent d'autant plus vite du vase chauffé que leur équivalent est plus élevé. L'étude des nombres de ces deux colonnes et leur comparaison rendra souvent des services.

Ceci posé, voici quels sont les résultats de l'étude d'un échantillon d'acide acétique cristallisable du commerce. On en a fait une solution à 2 pour 100 qu'on a distillée aux $\frac{7}{44}$. On l'a ainsi partagé en deux parties à peu près égales, qui, redistillées individuellement aux $\frac{40}{44}$ avec fractionnement des produits, ont donné les nombres suivants. Les nombres du Tableau I se rapportent à la partie passée à la première distillation, ou la portion plus volatile; les nombres du Tableau II, au résidu de distillation.

| | I. | | | II. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | α. | A. | B. | α. | A. | B. |
| 1..... | 7,4 | 7,4 | 5,9 | 7,2 | 7,2 | 5,8 |
| 2..... | 7,8 | 15,2 | 12,2 | 7,7 | 14,9 | 12,2 |
| 3..... | 8,2 | 23,4 | 18,7 | 8,3 | 23,2 | 18,8 |
| 4..... | 8,6 | 32,0 | 25,6 | 8,7 | 31,9 | 25,6 |
| 5..... | 8,9 | 40,9 | 32,7 | 9,2 | 41,1 | 32,8 |
| 6..... | 9,7 | 50,5 | 40,4 | 9,4 | 50,5 | 40,5 |
| 7..... | 10,4 | 60,9 | 48,7 | 9,9 | 60,4 | 48,5 |
| 8..... | 11,0 | 71,9 | 57,5 | 11,4 | 71,8 | 57,6 |
| 9..... | 12,5 | 84,4 | 67,5 | 12,6 | 84,4 | 67,7 |
| 10..... | 15,6 | 100,0 | 80,0 | 15,6 | 100,0 | 80,2 |

On voit, surtout en étudiant comparativement les colonnes A et B, que le parallélisme est aussi parfait que possible. Les nombres sont en outre les mêmes que ceux de mon Mémoire sur les vins, que j'avais obtenus avec un autre acide. Deux autres échantillons d'acide acétique m'ont donné les mêmes résultats. Cet acide existe donc d'ordinaire à l'état pur dans le commerce. J'ai pourtant rencontré et cité dans mon Mémoire sur les forces élastiques des vapeurs un acide acétique souillé d'un peu d'acide butyrique. D'un autre côté, M. Bardy dit avoir souvent rencontré des acides acétiques souillés d'acide formique.

Les acides commerciaux proviennent de la distillation du bois. J'ai essayé de voir si l'acide de la fermentation acétique était aussi pur. Je n'y ai jamais trouvé que de l'acide caproïque en proportions très faibles, inférieures à $25^{mg}$ par litre, dans de très bons vinaigres fabriqués à Orléans par M. Breton-Laugier, au moyen du procédé Pasteur.

### ACIDE FORMIQUE.

Je serai très bref à propos de l'acide formique. Le commerce le fournit presque aussi pur que l'acide acétique, et les détails dans lesquels je suis entré à propos de ce dernier me dispensent de recommencer à propos de l'acide formique. Les nombres normaux pour cet acide sont les suivants, pour une solution à 1 pour 100 environ, amenée à $110^{cc}$, dont on fait dix prises de $10^{cc}$ chacune :

| | α. | A. | B. |
|---|---|---|---|
| 1 | 5,9 | 5,9 | 3,5 |
| 2 | 6,3 | 12,2 | 7,2 |
| 3 | 6,8 | 19,0 | 11,3 |
| 4 | 7,4 | 26,4 | 15,5 |
| 5 | 8,0 | 34,4 | 20,2 |
| 6 | 8,8 | 43,2 | 25,5 |

| | α. | A. | B. |
|---|---|---|---|
| 7..... | 9,7 | 52,8 | 31,1 |
| 8..... | 11,8 | 64,6 | 38,5 |
| 9..... | 15,0 | 79,6 | 48,0 |
| 10..... | 20,4 | 100,0 | 59,0 |

Ces nombres présentent de légères différences avec ceux que j'ai déjà publiés : cela tient à ce que les $10^{cc}$ qui restent dans la cornue, une fois la distillation faite, retiennent beaucoup d'acide, environ les $\frac{4}{10}$. Toutes les petites erreurs commises dans le volume des diverses prises, les portions de liquide qui restent à humecter les parois du vase distillatoire ou du réfrigérant laissent place à des variations dans la quantité et la composition du liquide recueilli, variations qui disparaissent avec les acides qui passent plus aisément à la distillation que l'acide formique.

### ACIDE PROPIONIQUE.

J'en ai étudié deux échantillons provenant du cyanure d'éthyle. Le premier m'a donné les nombres suivants pour les deux parties séparées par une distillation préliminaire de $110^{cc}$ à $50^{cc}$.

| | I. | | | II. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | α. | A. | B. | α. | A. | B. |
| 1..... | 12,1 | 12,1 | 11,5 | 11,9 | 11,9 | 11,3 |
| 2..... | 11,9 | 24,0 | 22,8 | 11,7 | 23,6 | 22,3 |
| 3..... | 11,3 | 35,3 | 33,5 | 11,2 | 34,8 | 33,0 |
| 4..... | 10,9 | 46,2 | 44,0 | 10,9 | 45,7 | 43,3 |
| 5..... | 10,6 | 56,8 | 54,0 | 10,5 | 56,2 | 53,2 |
| 6..... | 10,1 | 66,7 | 63,3 | 9,9 | 66,1 | 62,6 |
| 7..... | 9,5 | 76,2 | 72,5 | 9,6 | 75,7 | 71,2 |
| 8..... | 8,8 | 85,0 | 81,0 | 8,8 | 84,5 | 80,0 |
| 9..... | 8,0 | 93,0 | 88,5 | 8,3 | 92,8 | 88,0 |
| 10..... | 7,0 | 100,0 | 95,0 | 7,2 | 100,0 | 94,7 |

Les chiffres des deux séries sont très réguliers et se ressemblent beaucoup, surtout dans les colonnes $\alpha$ et A; mais ceux de la série I sont tous un peu plus élevés que ceux de la série II, ce qui témoigne de l'existence, dans l'acide étudié, d'une trace d'un ou plusieurs acides de degré supérieur. Préparé au moyen du cyanure d'éthyle, cet acide doit participer de la pureté relative de l'alcool qui a servi à l'obtenir.

Un autre échantillon d'acide propionique de même provenance, distillé en bloc et sans fractionnement préalable, m'a donné les nombres que voici :

| | $\alpha$. | A. | B. |
|---|---|---|---|
| 1..... | 12,0 | 12,0 | 11,3 |
| 2..... | 11,8 | 23,8 | 22,7 |
| 3..... | 11,4 | 35,2 | 33,4 |
| 4..... | 11,0 | 46,2 | 43,8 |
| 5..... | 10,3 | 56,5 | 53,7 |
| 6..... | 10,1 | 66,6 | 63,2 |
| 7..... | 9,3 | 75,9 | 72,1 |
| 8..... | 8,8 | 84,7 | 80,4 |
| 9..... | 8,0 | 92,7 | 88,0 |
| 10..... | 7,3 | 100,0 | 94,9 |

Leur ressemblance avec ceux de l'expérience précédente autorise à conclure que ce second échantillon était en tout identique avec le premier.

Ceci nous permet de revenir sur une question qui a été très discutée, celle de l'identité de l'acide propionique avec l'acide métacétique de Nicklès. J'ai eu entre les mains un échantillon authentique de cet acide, préparé par M. Nicklès lui-même, et sa distillation m'a donné les nombres suivants, déjà publiés dans mon Travail sur les vins :

| | a. | A. | B. |
|---|---|---|---|
| 1..... | 11,3 | 11,3 | 10,5 |
| 2..... | 11,5 | 22,8 | 21,1 |
| 3..... | 11,2 | 34,0 | 31,5 |
| 4..... | 10,6 | 44,6 | 41,4 |
| 5..... | 10,3 | 55,3 | 51,3 |
| 6..... | 10,1 | 65,4 | 60,6 |
| 7..... | 9,3 | 74,7 | 69,5 |
| 8..... | 9,3 | 84,0 | 78,0 |
| 9..... | 8,5 | 92,5 | 85,8 |
| 10..... | 7,5 | 100,0 | 92,8 |

Il y a dans ces nombres de petites irrégularités. La seconde prise est un peu plus acide que la première, ce qui tient à la cause d'erreur signalée plus haut pour toutes les distillations dans lesquelles on emploie une cornue. De plus, tous ces nombres se tiennent un peu en dessous de ceux qui correspondent à notre acide propionique, ce qui témoigne de l'existence dans l'acide de Nicklès d'une trace de l'acide acétique ayant servi à sa préparation. Mais, en somme, les différences sont faibles, et l'on est autorisé à croire, comme l'a le premier pensé et dit M. A. Fitz, que l'acide métacétique de Nicklès est identique à l'acide propionique.

### ACIDE BUTYRIQUE.

Je résumerai brièvement mes longues études sur l'acide butyrique, en disant qu'il m'a été impossible de retirer d'une fermentation butyrique ou de trouver dans le commerce un échantillon d'acide butyrique résistant à l'épreuve délicate de la distillation fractionnée, et se comportant à la façon de l'acide acétique ou même seulement de l'acide propionique dans les essais qui précèdent. Tous, quelle que fût leur provenance, se sont trouvés mélangés d'acide acétique ou d'homologues supérieurs.

J'avais pourtant besoin d'un échantillon d'acide butyrique pur, tant pour me servir de terme de comparaison avec les acides ordinaires que pour une étude sur les acides volatils du beurre que je publierai bientôt. Je me suis adressé pour cela aux échantillons que j'avais reconnus mélangés d'acide acétique, dont l'élimination doit être plus facile que celle des acides gras de degré supérieur à l'acide butyrique, parce qu'il se concentre dans la cornue, tandis que l'acide butyrique et ses homologues supérieurs passent tous en plus grande abondance dans les premiers produits de la distillation.

L'acide qui m'a donné les meilleurs résultats a été l'acide d'une fermentation butyrique d'empois d'amidon. Son odeur était nettement butyrique. Néanmoins, sa distillation fractionnée, dans l'état où il était dans le liquide fermenté, m'a fourni les nombres suivants :

| | α. | A. | B. |
|---|---|---|---|
| 1 | 13,2 | 13,2 | 11,8 |
| 2 | 12,8 | 26,0 | 23,1 |
| 3 | 11,6 | 37,6 | 33,5 |
| 4 | 11,0 | 48,6 | 43,2 |
| 5 | 10,0 | 58,6 | 52,0 |
| 6 | 9,1 | 67,7 | 60,1 |
| 7 | 8,6 | 76,3 | 67,7 |
| 8 | 7,7 | 84,0 | 74,7 |
| 9 | 7,8 | 91,8 | 81,6 |
| 10 | 8,2 | 100,0 | 88,8 |

La décroissance lente des nombres de la colonne α, leur croissance à nouveau à partir de la huitième prise témoignent de la présence d'un peu d'acide acétique, que j'ai éliminé par une série de distillations fractionnées faites dans les conditions décrites dans mon Travail sur les vins, cité plus haut. On trouve assez facilement que c'est en séparant par distillation les $\frac{5}{11}$ du liquide que la séparation des deux acides est le plus rapide. Je finis par obtenir un

sel bien cristallisé en aiguilles transparentes, qui, séchées à 140° et calcinées, laissent 26,39 pour 100 de chaux. Le butyrate doit en laisser 26,17 pour 100. On les redissout dans un léger excès d'acide sulfurique et, pour séparer ce qui pourrait encore rester d'acide acétique à l'état d'impureté, on distille une dernière fois aux $\frac{10}{11}$. On obtient ainsi un liquide acide qu'on amène à 110$^{cc}$ et qu'on traite à la façon des autres acides de ce travail, en le distillant à nouveau aux $\frac{3}{11}$, ce qui le partage en deux fractions à peu près égales dont voici l'étude. Pour simplifier, je profite de ce que l'acide butyrique passe à peu près intégralement dans les dix premières prises et de ce que, dès lors, les nombres des deux colonnes A et B coïncident à peu près, pour n'écrire que la première.

| | I. | | II. | |
|---|---|---|---|---|
| | a. | A. | a. | A. |
| 1..... | 17,6 | 17,6 | 17,8 | 17,8 |
| 2..... | 15,7 | 33,3 | 16,0 | 33,8 |
| 3..... | 14,1 | 47,4 | 14,0 | 47,8 |
| 4..... | 12,5 | 59,9 | 12,2 | 60,0 |
| 5..... | 10,1 | 70,0 | 10,3 | 70,3 |
| 6..... | 9,5 | 79,5 | 8,9 | 79,2 |
| 7..... | 7,2 | 86,7 | 7,4 | 86,6 |
| 8..... | 6,0 | 92,7 | 6,0 | 92,5 |
| 9..... | 4,5 | 97,2 | 4,7 | 97,2 |
| 10..... | 2,8 | 100,0 | 2,8 | 100,0 |

La correspondance est, on le voit, presque parfaite, et l'acide peut être considéré comme pur, sinon comme parfaitement pur.

Il restait une incertitude. La fermentation fournit, dit-on, tantôt de l'acide butyrique ordinaire, identique à celui du beurre, tantôt de l'acide dit *isobutyrique*. Bien que cette question d'isomérie ne soit plus parfaitement claire, du moment qu'il est démontré, par les résultats du présent

Travail, que les acides butyriques qu'on a ainsi distingués étaient tous impurs, j'ai cherché à préparer un échantillon pur d'acide butyrique provenant du beurre.

Les matières qui souillent l'acide butyrique obtenu par saponification du beurre sont surtout l'acide caproïque et ses homologues supérieurs, qui passent dans les premiers produits de la distillation en bien plus grande abondance que l'acide butyrique; de sorte qu'on pouvait essayer, en agissant sur une assez grande quantité de matière, de retrouver dans la cornue de l'acide butyrique à peu près pur. Celui que j'ai ainsi obtenu donnait, à la distillation fractionnée, les nombres suivants :

| | a. | A. |
|---|---|---|
| 1..... | 17,7 | 17,7 |
| 2..... | 15,6 | 33,3 |
| 3..... | 14,3 | 47,6 |
| 4..... | 12,4 | 60,0 |
| 5..... | 10,5 | 70,5 |
| 6..... | 9,5 | 79,5 |
| 7..... | 7,1 | 86,6 |
| 8..... | 5,9 | 92,5 |
| 9..... | 4,4 | 96,9 |
| 10..... | 3,1 | 100,0 |

identiques, comme on le voit, ou à peu près, à ceux du Tableau précédent. Ceci ne témoigne pas que l'acide butyrique de la fermentation d'amidon soit de l'acide butyrique ordinaire et non de l'acide isobutyrique. Je ne vise pas pour le moment cette question, que nous retrouverons tout à l'heure et sur laquelle je me propose de revenir plus tard. Je me borne à comparer des échantillons d'acide aussi purs que possible, et en voici deux, d'origine différente, qui nous apparaissent à peu près identiques.

En voici un troisième obtenu par le traitement des résidus de saponification dans l'industrie des bougies stéa-

riques. Il donnait à la distillation fractionnée les nombres suivants :

| | α. | A. |
|---|---|---|
| 1..... | 17,6 | 17,6 |
| 2..... | 16,0 | 33,6 |
| 3..... | 14,0 | 47,6 |
| 4..... | 12,5 | 60,1 |
| 5..... | 10,3 | 70,4 |
| 6..... | 8,7 | 79,1 |
| 7..... | 7,1 | 86,2 |
| 8..... | 6,0 | 92,2 |
| 9..... | 4,0 | 96,6 |
| 10..... | 3,4 | 100,0 |

On peut donc prendre, comme chiffres normaux de l'acide butyrique, les nombres suivants, résultat du tracé et de la rectification l'une par l'autre des trois courbes fournies par les trois acides qui précèdent. J'y joins une colonne B qui donne les rapports des quantités d'acide passées dans les diverses prises à la quantité totale introduite dans la cornue. On y voit que l'acide butyrique est encore plus volatil en solution étendue que l'acide propionique, et qu'il en passe 97,5 pour 100 dans les dix premiers onzièmes du liquide distillé.

| | α. | A. | B. |
|---|---|---|---|
| 1..... | 17,6 | 17,6 | 17,1 |
| 2..... | 16,0 | 33,6 | 32,7 |
| 3..... | 13,5 | 47,5 | 46,3 |
| 4..... | 11,7 | 60,0 | 58,5 |
| 5..... | 10,6 | 70,6 | 68,8 |
| 6..... | 8,9 | 79,5 | 77,5 |
| 7..... | 7,0 | 86,5 | 84,3 |
| 8..... | 5,5 | 92,5 | 90,2 |
| 9..... | 4,0 | 97,0 | 94,6 |
| 10..... | 3,4 | 100,0 | 97,5 |

Les nombres de ce Tableau sont à substituer à ceux que j'ai donnés dans mon Mémoire sur les vins, fait à une

époque où je me fiais à la pureté de l'acide butyrique vendu comme pur, et paraissant l'être aux réactifs ordinaires. Cela modifie dans une certaine mesure mes résultats, mais moins qu'on ne croirait, parce que, d'une part, la plupart de mes expériences ont été comparatives ; parce que, de l'autre, on rentre dans la vérité du Mémoire en appelant acide butyrique légèrement impur ce que j'y avais appelé acide butyrique pur.

Cela posé, nous avons un terme de comparaison pour étudier la pureté des échantillons d'acide butyrique. Voici ceux que j'ai soumis à l'épreuve de la distillation fractionnée.

A. — *Acide vendu comme pur par une grande maison allemande de produits chimiques*:

Cet acide, intégralement soluble dans l'eau, est redistillé à l'appareil Henninger à cinq plateaux. Les $\frac{4}{5}$ environ passent entre 159° et 162°. Une solution à 1 pour 100 de cet acide ayant le point d'ébullition et les autres caractères de l'acide butyrique est distillée telle quelle, et les nombres de la colonne 1 donnent les résultats trouvés. On partage ensuite cet acide, par distillation aux $\frac{3}{11}$, en deux parties à peu près égales qui, distillées séparément, donnent les nombres des colonnes 2 et 3.

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| 1..... | 18,5 | 19,0 | 18,3 |
| 2..... | 35,0 | 35,5 | 34,5 |
| 3..... | 49,5 | 50,0 | 48,6 |
| 4..... | 61,7 | 62,5 | 61,1 |
| 5..... | 72,8 | 73,2 | 71,8 |
| 6..... | 81,7 | 81,9 | 80,9 |
| 7..... | 88,8 | 89,2 | 88,1 |
| 8..... | 94,2 | 94,5 | 93,7 |
| 9..... | 97,8 | 98,1 | 97,7 |
| 10..... | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Ce Tableau prête à plusieurs remarques :

1° Les chiffres des colonnes 2 et 3 ne concordent pas : l'acide n'était donc pas pur.

2° Les chiffres de la colonne 1 sont intermédiaires entre ceux des colonnes 2 et 3 : c'est ce qui devait être, puisque 1 est un mélange de deux acides inégalement volatils séparés par une distillation aux $\frac{3}{11}$. Mais cela témoigne aussi de la régularité des distillations dans les trois cas et, par suite, de la sécurité de la méthode.

3° Les chiffres des trois colonnes sont supérieurs à ceux de l'acide butyrique normal. Il y avait donc un mélange d'acides gras supérieurs que l'appareil distillatoire avait été impuissant à séparer du produit principal.

B. — *Acide isobutyrique de la même provenance.*

Cet acide est distillé à l'appareil à cinq plateaux ; on sépare la portion bouillant entre 158° et 160°, qu'on fait repasser par l'appareil en séparant : M, portion bouillant entre 156° et 158° ; N, portion bouillant entre 158° et 160°. Ces deux fractions sont étudiées comme à l'ordinaire, après distillation préalable à $\frac{3}{11}$, et donnent les nombres suivants :

| | M. | | N. | |
|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 1. | 2. |
| 1..... | 18,4 | 18,1 | 18,6 | 17,8 |
| 2..... | 34,6 | 33,8 | 35,6 | 33,9 |
| 3..... | 49,4 | 47,8 | 50,5 | 48,3 |
| 4..... | 61,9 | 60,2 | 63,1 | 60,9 |
| 5..... | 72,6 | 70,8 | 73,9 | 71,7 |
| 6..... | 81,4 | 79,9 | 82,6 | 80,6 |
| 7..... | 88,4 | 87,1 | 89,4 | 87,9 |
| 8..... | 93,7 | 92,8 | 94,5 | 93,5 |
| 9..... | 97,3 | 97,1 | 98,0 | 97,2 |
| 10..... | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

L'examen des nombres afférents à cet acide prouve :

1° Qu'aucune des portions séparées par la distillation à cinq plateaux n'est pure;

2° Que la portion passée entre 156° et 158° contient des acides de degré moins élevé que l'autre;

3° Que les résidus de distillation de chacun de ces acides, quand on en a séparé les parties les plus volatiles par distillation aux $\frac{3}{11}$ de la solution étendue, sont assez semblables entre eux et se rapprochent aussi beaucoup de l'acide butyrique pur des pages précédentes. S'il est admis que l'acide butyrique du beurre est l'acide normal, on voit que l'acide normal et l'acide isobutyrique se comportent de même à la distillation fractionnée. Mais c'est là une question sur laquelle je me propose de revenir.

### C. — *Acide butyrique provenant du laboratoire de M. Caillot, à Strasbourg.*

Cet acide provenait sans doute d'une fermentation butyrique mise en train par les procédés classiques d'il y a trente ans. Il avait été soigneusement rectifié. Soumis tel quel à la distillation fractionnée, il apparaît comme impur et mélangé d'acide acétique et d'acides gras supérieurs à l'acide butyrique. On le distille à l'appareil à cinq plateaux. On recueille d'abord une partie bouillant entre 100° et 130°, et ayant une odeur acétique très nette. Puis le point d'ébullition s'élève rapidement à 155°. On recueille séparément ce qui passe entre 159° et 161° (c'est la fraction la plus importante), et on l'étudie après distillation préalable aux $\frac{3}{11}$ de sa solution étendue. Voici les nombres trouvés :

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| 1..... | 19,4 | 19,2 |
| 2..... | 36,6 | 35,9 |
| 3..... | 51,5 | 50,6 |
| 4..... | 63,9 | 63,1 |

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| 5..... | 74,4 | 73,7 |
| 6..... | 82,9 | 82,3 |
| 7..... | 89,9 | 89,2 |
| 8..... | 94,6 | 94,4 |
| 9..... | 98,0 | 97,8 |
| 10..... | 100,0 | 100,0 |

Les deux séries ne coïncident pas, mais elles sont fort voisines. De plus, elles sont formées de chiffres supérieurs à ceux de l'acide butyrique normal. Tout cela est dû à l'existence d'acides gras supérieurs qui, distillés en solution étendue, se comportent à peu près comme l'acide butyrique et ne se séparent pas facilement de lui. La distillation fractionnée témoigne de leur présence, mais est tout aussi impuissante à les séparer que la distillation ordinaire. Leur présence s'est, du reste, révélée à la distillation de l'acide initial, avec lequel la température à la fin de la distillation a dépassé 170°.

D. — *Acide butyrique d'une putréfaction de viande maigre de veau.*

Le liquide provenant de cette putréfaction avait une odeur caractérisée d'acide butyrique. On le distille d'abord aux $\frac{8}{11}$, de façon à laisser dans la cornue la majeure partie de l'acide acétique, s'il y en a. Le produit distillé est fractionné, par une distillation nouvelle aux $\frac{3}{8}$, en deux parties, 1 et 2, qu'on étudie séparément :

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| 1..... | 20,6 | 16,2 |
| 2..... | 37,5 | 30,1 |
| 3..... | 51,5 | 42,2 |
| 4..... | 63,5 | 52,7 |
| 5..... | 72,1 | 62,3 |
| 6..... | 79,5 | 70,6 |

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| 7..... | 85,7 | 78,2 |
| 8..... | 90,9 | 85,5 |
| 9..... | 95,6 | 92,6 |
| 10..... | 100,0 | 100,0 |

On voit que les premières portions du liquide distillé contiennent un acide de degré supérieur à l'acide butyrique, et les secondes un acide inférieur, reconnaissable déjà à la croissance de l'acidité des dernières prises, et qui, dans l'espèce, était de l'acide acétique. Cette putréfaction a donc donné un mélange d'au moins trois acides volatils.

### E. — *Acide butyrique d'une putréfaction de caséine.*

Le même procédé opératoire, appliqué à cet acide, m'a montré qu'il y avait un mélange d'acide acétique et d'acide valérianique avec l'acide butyrique prédominant. Il n'est donc pas surprenant que l'acide butyrique de M. Caillot, provenant d'une fermentation mise en train à la façon ordinaire, au moyen de matières albuminoïdes, renferme comme impuretés des acides de degré inférieur et supérieur à l'acide butyrique.

Espérant avoir des produits plus purs, j'ai essayé la fermentation butyrique classique du lactate de chaux (1). Le liquide a été distillé, et on en a recueilli seulement les premières portions, qu'on a saturées par la chaux. Le sel obtenu était cristallisé en rognons aiguillés d'aspect très homogène. Redissous dans un léger excès d'acide sulfurique étendu, on l'a redistillé de $110^{cc}$ à $100^{cc}$ en fractionnant en deux prises 1 et 2 de $50^{cc}$ chacune, dont voici l'étude.

(1) Voir PASTEUR, *Études sur la bière*, p. 283.

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| 1..... | 16,0 | 14,6 |
| 2..... | 30,6 | 27,6 |
| 3..... | 43,8 | 40,0 |
| 4..... | 55,2 | 51,1 |
| 5..... | 65,8 | 61,4 |
| 6..... | 75,0 | 70,8 |
| 7..... | 83,0 | 79,0 |
| 8..... | 89,7 | 88,4 |
| 9..... | 95,7 | 93,4 |
| 10..... | 100,0 | 100,0 |

Ici, il n'y a pas de traces sensibles d'acides de degré supérieur à l'acide butyrique; mais il y a encore, surtout dans la deuxième portion, un peu d'acide acétique, et il y en avait sûrement plus dans le liquide initial, qui n'a été distillé qu'aux $\frac{10}{11}$.

Une autre fermentation butyrique du lactate de chaux m'a donné des résultats tout pareils. Y a-t-il un mode de fermentation de ce lactate qui donne de l'acide butyrique pur? C'est possible. Il faudrait reprendre cette étude de la fermentation butyrique du lactate de chaux en ayant la précaution de l'opérer avec des espèces pures. Peut-être verrait-on alors disparaître les inégalités signalées par M. Pasteur dans la proportion et même dans la nature des divers produits de cette fermentation. Mais, avec nos méthodes actuelles, l'acide butyrique provenant de cette source paraît presque aussi impur que celui qui vient de la putréfaction des matières albuminoïdes, et il semble probable, comme je le disais en commençant, qu'aucun chimiste n'a eu entre les mains d'acide butyrique débarrassé de tout autre acide.

### ACIDE VALÉRIANIQUE.

L'acide sur lequel j'ai opéré provenait de la distillation de la racine de valériane et bouillait exactement à 174°.

Une distillation aux $\frac{25}{110}$ d'une solution à 2 pour 100 de cet acide a donné deux liquides acides, 1 et 2, qui, ramenés à 110° et essayés séparément à la distillation fractionnée, ont fourni les nombres suivants :

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| 1..... | 33,2 | 30,9 | 30,5 |
| 2..... | 56,5 | 53,5 | 53,0 |
| 3..... | 72,8 | 70,3 | 69,3 |
| 4..... | 84,1 | 81,3 | 81,0 |
| 5..... | 92,2 | 89,6 | 88,5 |
| 6..... | 95,8 | 94,4 | 93,5 |
| 7..... | 98,2 | 97,1 | 96,5 |
| 8..... | 99,3 | 99,1 | 98,3 |
| 9..... | 99,8 | 99,7 | 99,5 |
| 10..... | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Les nombres des colonnes 1 et 2 témoignent d'un mélange d'acides de degré supérieur à l'acide valérianique. La colonne 3 donne le résultat de la distillation à l'état brut d'un autre échantillon d'acide valérianique, provenant aussi de la racine de valériane. Ils sont tous inférieurs à la moyenne des deux autres. Aucun de ces échantillons d'acide valérianique n'était donc pur. Toutefois, on ne s'éloigne pas trop de la réalité en prenant comme nombres normaux de l'acide valérianique les nombres de la seconde colonne ou même de la troisième, qui ne diffèrent guère entre eux. C'est ce que je ferai provisoirement. Pour pousser la précision plus loin, il faudrait faire, pour l'acide valérianique, un travail analogue à celui que j'ai fait pour l'acide butyrique.

### ACIDE CAPROIQUE.

Un échantillon de cet acide, vendu comme pur, a été redistillé à l'appareil à cinq plateaux, et on a séparé une

portion A, bouillant entre 195° et 200° avec arrêt marqué à 198°, et une portion B bouillant entre 200° et 205°, avec arrêt à 202°,5 environ. Ces deux portions sont très peu solubles dans l'eau. On en fait une solution saturée qu'on amène à 110$^{cc}$, dont on sépare 10$^{cc}$ par distillation. De là, pour chacune des deux portions A et B, deux fractions 1 et 2 qu'on soumet à la distillation fractionnée. Les chiffres obtenus sont les suivants :

| | A. | | B. | |
|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 1. | 2. |
| 1..... | 33,8 | 30,6 | 34,2 | 33,0 |
| 2..... | 59,5 | 53,8 | 59,6 | 58,5 |
| 3..... | 75,8 | 72,0 | 75,9 | 76,4 |
| 4..... | 86,3 | 83,4 | 86,4 | 87,3 |
| 5..... | 92,5 | 90,6 | 92,7 | 93,6 |
| 6..... | 96,5 | 95,1 | 96,6 | 97,0 |
| 7..... | 98,2 | 97,2 | 98,4 | 98,7 |
| 8..... | 99,1 | 98,4 | 99,4 | 99,4 |
| 9..... | 99,6 | 99,7 | 99,7 | 99,7 |
| 10..... | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Aucune des deux parties séparées par la distillation fractionnée n'est donc pure. Mais les deux colonnes 1 coïncident assez exactement. Les portions les plus volatiles de ces deux acides, de degrés d'ébullition différents, semblent donc identiques, et jusqu'à plus ample informé je les considère comme de l'acide caproïque pur. Cette hypothèse revient à admettre que celui que j'ai étudié était surtout souillé de produits homologues inférieurs, et quand on réfléchit que l'acide caproïque vient surtout du beurre, où il y a surtout de l'acide butyrique, et que les acides homologues supérieurs n'y existent qu'en très faible quantité, l'hypothèse que nous faisons reste très plausible.

ACIDES CAPRYLIQUE ET CAPRIQUE.

La distillation à l'appareil à cinq plateaux ne m'a donné aucune température fixe avec l'échantillon d'acide caprylique sur lequel j'ai opéré. J'ai grossièrement séparé ce qui bouillait entre 230° et 240°. Cet acide est extrêmement peu soluble dans l'eau, ce qui oblige d'opérer sur des solutions très étendues avec lesquelles les moindres erreurs de dosages ont de l'importance. De plus, cet acide, distillé en solution étendue, passe encore plus rapidement que l'acide caproïque dans les premières portions du liquide distillé, et tapisse le tube du réfrigérant d'un enduit que l'eau entraîne ensuite difficilement, de sorte que son arrivée dans le récipient est très irrégulière. Tout dosage précis est par conséquent impossible.

J'en dirai autant de l'acide caprique qui se condense à l'état solide sur les parois du réfrigérant. Mais tout fait présumer que les deux acides ne sont pas moins impurs que ceux que nous avons étudiés plus haut. On pourrait croire au moins que leur insolubilité dans l'eau permet de les séparer des acides homologues inférieurs, tous plus ou moins solubles. Il n'en est rien. Au lieu de perdre par agitation avec l'eau ses produits solubles, l'acide caprylique dépouille l'eau de ses acides volatils quand il y en trouve. Une dissolution d'acide caproïque dont $10^{cc}$ exigeaient $16^{cc}$ d'eau de chaux pour saturation n'en exigeait plus que $11^{cc},5$ après agitation avec quelques gouttes d'acide caprylique, qui avait ainsi absorbé et fait remonter à la surface près du tiers de l'acide dissous. Ce moyen de purification, fréquemment employé, est donc tout à fait insuffisant.

# SUR UN RÉACTIF PERMETTANT DE DÉCELER LA FONCTION ACIDE DES ACIDES FAIBLES ET LES FONCTIONS CONGÉNÈRES DE CELLES DES ACIDES;

PAR M. R. ENGEL.

On sait depuis longtemps que la neutralisation des divers acides n'est pas accusée de la même manière par les différentes matières colorantes (tournesol, cochenille, hématoxyline). Les raisons théoriques, en vertu desquelles les acides forts sont reconnus par leur réaction sur la teinture de tournesol, ont été développées par M. Berthelot (*Méc. chim.*, t. II, p. 204). Depuis, M. Miller (*Ber.*, 1878; p. 460) a indiqué que certains sels qui bleuissent le tournesol sont sans action sur la tropæoline, et M. Robert T. Thomson (*Chem. News*, 1883, p. 123) a montré que le méthylorange définit l'acide phosphorique comme monobasique, tandis que la phénacétoline et surtout la phénolphtaléine le définissent comme bibasique. M. Joly (*Comptes rendus*, 1885, t. I, p. 55) a étudié les mêmes réactions. Enfin, M. Berthelot, par de nouvelles expériences calorimétriques, a complètement éclairci la question et montré : 1° que l'hélianthine A « caractérise la neutralisation de tout acide tel que la chaleur de formation de son sel de potasse solide surpasse $10^{cal}$ »; 2° que l'hélianthine B et la phtaléine du phénol « permettent de titrer tout acide, tel que la chaleur de formation de son sel de potasse solide surpasse $6^{cal}$ à $7^{cal}$ environ ».

Le bleu soluble C4B (Poirrier), que nous avons signalé, M. Ville et moi, comme réactif indicateur pour le

dosage alcalimétrique direct et à froid des bases alcalines en présence de leurs carbonates (*Comptes rendus*, t. C, p. 1074), caractérise la neutralisation d'acides qui dégagent encore moins de chaleur avec la potasse. Il est toutefois difficile de fixer d'une manière précise la limite inférieure de cette quantité de chaleur, car on ne connaît pas à l'état solide les sels de potassium de la plupart des corps dont je vais avoir à parler.

Avant de décrire les dosages que j'ai faits sur diverses substances, à l'aide de ce réactif, il convient de préciser les conditions dans lesquelles il faut opérer et de fixer les idées sur les indications que peut donner cette matière colorante.

Le bleu soluble est un acide (bleu de rosaniline sulfoconjugué) dont le sel de chaux est soluble. Je dois ces indications à l'obligeance de M. Rosenstiehl. Les sels de potassium et de sodium de cet acide sont rouges. Ils doivent se former avec un faible dégagement de chaleur et, par suite, être éminemment décomposables par l'eau, puisque les acides les plus faibles leur enlèvent la base. Ce déplacement est mis en évidence par le passage de la couleur rouge des sels à la couleur bleue de l'acide. Les sels des acides faibles, dont le bleu soluble révèle la fonction acide, sont eux-mêmes décomposables par l'eau. De là, dans bien des cas, une double cause d'incertitude sur la fin de l'opération et l'impossibilité d'opérer en liqueurs trop étendues même avec des acides forts agissant sur des bases fortes.

Ainsi, par exemple, lorsqu'on titre $10^{cc}$ d'acide sulfurique normal en présence de ce réactif, avec une solution normale de potasse renfermant un peu de chlorure de baryum, de manière à avoir une solution exempte de carbonates, on obtient des résultats concordant d'une façon absolue avec ceux que l'on obtient en se servant du tour-

nesol ou du méthylorange comme indicateur. Il en est de même, si l'on se sert d'une solution demi-normale de potasse et, dans ce cas, l'erreur possible n'atteint pas un demi pour 100.

Si aux $10^{cc}$ d'acide coloré en bleu par le réactif on ajoute $20^{cc}$ ou $30^{cc}$ d'alcool, le virage est encore plus net. Une seule goutte de potasse détermine, au moment où la neutralisation est atteinte, le passage brusque du bleu azur au rouge pelure d'oignon et, inversement, une seule goutte d'acide ramène la coloration bleue.

Mais si, au contraire, l'on étend d'eau les $10^{cc}$ d'acide sulfurique, il faut plus de potasse au fur et à mesure que la dilution augmente et la liqueur reste violacée, indice de l'existence d'acide libre même en présence d'un excès de base.

Lorsqu'on titre par l'acide sulfurique normal les bases libres en présence d'une certaine quantité de carbonates, on obtient, en se servant du bleu C4B, des résultats qui concordent avec ceux que donne le procédé Wagner (précipitation par le chlorure de baryum), si l'on opère dans les conditions suivantes :

1° La prise d'essai sur laquelle on effectue le dosage est de $10^{cc}$ à $20^{cc}$;

2° Le titre alcalimétrique total de la solution est voisin de celui d'une solution normale de potasse :

3° La quantité de carbonates contenue dans la liqueur n'est pas trop grande. On évite ainsi le départ d'acide carbonique sous l'influence de l'acide sulfurique avant la neutralisation de la base libre.

Mais on conçoit facilement, d'après ce qui a été dit plus haut, que, si l'on opère en liqueurs plus étendues, les résultats pourront ne plus être les mêmes.

Ces considérations expliquent pourquoi Lunge (*Berichte*, 1885, p. 3290), en répétant les expériences que nous

avons faites M. Ville et moi, c'est-à-dire en dosant les carbonates en présence des bases libres à l'aide du bleu C4B, a trouvé des résultats faibles, en moyenne, dit-il, $95^{div}$ d'acide sulfurique normal au lieu de 100 pour la base libre.

On peut même affirmer *a priori* qu'il ne peut exister de réactif permettant de doser avec précision, *dans toutes les conditions,* les carbonates en présence des bases libres ; car les carbonates neutres eux-mêmes paraissent se décomposer au sein de l'eau en une certaine quantité de bicarbonate et de base libre.

Il résulte de cette discussion qu'il est indispensable, lorsqu'on veut doser les acides faibles ou les énergies faibles des acides polybasiques avec le bleu C4B, de se placer dans des conditions bien définies, dont la principale est d'employer des liqueurs peu étendues, et, si l'on veut comparer les résultats de diverses expériences, d'opérer sur des liquides ayant sensiblement même dilution.

Ce réactif peut donc rendre des services pour certains dosages spéciaux. Mais il me paraît surtout appelé à être utilisé comme moyen de démonstration dans les cours et, dans les travaux de laboratoire, pour la recherche de certaines fonctions acides. Il permet, en effet, de révéler ces fonctions dans des composés organiques à fonction mixte qui sont neutres ou alcalins au tournesol et, en s'aidant du méthylorange et de la phénolphtaléine, de montrer l'énergie thermique relative des divers acides et les diverses énergies distinctes des acides polybasiques. Les expériences dont les résultats sont donnés plus loin en fourniront la preuve.

Ces expériences ont été faites de la manière suivante : j'ai dissous dans l'eau un poids de divers acides (ou de corps possédant la fonction acide), égal respectivement

au poids moléculaire de chacun d'eux (1), à la moitié ou au dixième de ce poids, et j'ai étendu la solution à $1^{lit}$, de manière à avoir des solutions normales, demi-normales ou normales décimes, suivant la solubilité de la substance. J'ai titré ensuite ces liquides avec de la potasse normale, en me servant du bleu soluble comme indicateur. Pour bien percevoir la fin de la réaction, il est bon d'opérer dans un vase de Bohême placé sur fond blanc, et dans lequel la hauteur du liquide à titrer ne dépasse pas quelques millimètres. Lorsqu'on arrive aux trois ou quatre derniers dixièmes de centimètre cube de potasse à ajouter, la teinte bleue commence à changer, et cela avec les acides forts comme avec les acides faibles. Mais, en opérant comme je viens de l'indiquer, on voit chaque goutte de potasse qui tombe au centre du vase déterminer une teinte rouge violacée qui tranche nettement sur la teinte générale du liquide. On continue l'addition de potasse jusqu'à ce qu'une goutte ne détermine plus de changement de couleur et accuse seulement la différence d'intensité à peine visible de la même teinte, résultant de la dilution du liquide à l'endroit où tombe la goutte.

1° *Phénol.* — Le phénol, en présence duquel le tournesol du méthylorange vire dès l'addition de la première goutte de potasse (2), se comporte avec le bleu comme un acide monobasique. $40^{div}$ d'une solution demi-normale ont exigé $20^{div},5$ de potasse normale; $20^{div}$ d'une solution demi-normale ont exigé $10^{div},25$ de potasse normale.

De même que certains acides forts ne rougissent plus le tournesol en présence de l'alcool, de même le phénol, en

(1) Si l'acide est bibasique, il faudra, par suite, $20^{cc}$ de potasse normale pour la neutralisation complète de $10^{cc}$ de l'acide ainsi étendu.

(2) L'hélianthine B, dans les mêmes conditions, vire progressivement.

solution alcoolique, n'agit plus sur le bleu soluble préalablement rougi par une goutte de potasse.

2° *Résorcine.* — La résorcine est nettement caractérisée comme acide bibasique. $100^{div}$ d'une solution normale ont exigé $199^{div}$ de potasse.

Ce résultat est conforme aux récentes expériences de MM. Berthelot et Werner sur la chaleur de neutralisation de la résorcine par la soude.

3° *Morphine.* — Il était particulièrement intéressant de constater si la morphine, qui possède la double fonction phénol, révèle ces fonctions en présence du bleu soluble. Les résultats ont été des plus nets. La morphine se comporte comme un acide. Le peu de solubilité de la morphine ne permettant pas un dosage précis, j'ai préparé une solution titrée de chlorhydrate de morphine. $100^{div}$ d'une solution normale décime de chlorhydrate de morphine ont exigé $24^{div}$ de potasse (théorie, $20^{div}$ pour la double fonction phénol).

Il faut, comme on le voit, pour la neutralisation une quantité de potasse notablement supérieure à celle qu'indique la théorie. J'attribue ce résultat à un partage de l'acide chlorhydrique entre la potasse et la morphine, qui, en tant que base, n'agirait pas sur la matière colorante. Nous avons en effet indiqué, M. Ville et moi, que l'ammoniaque ne détermine pas le virage du bleu soluble au rouge. Il en est de même de l'éthylamine et d'autres amines et, sans doute aussi, de la morphine neutralisée dans ses fonctions phénol.

Quoi qu'il en soit de cette interprétation, il est facile de montrer d'une manière brillante, dans un cours, la fonction acide de la morphine, soit avec l'alcaloïde libre, soit avec son chlorhydrate.

4° *Alcools monovalents.* — Le bleu soluble vire sous l'influence d'une seule goutte de potasse en présence des

alcools monovalents, même en présence des alcools tertiaires qui, à bien des titres pourtant, peuvent être rapprochés des phénols. Par ce caractère, ils s'en distinguent nettement. Il y aurait lieu d'examiner, à ce point de vue, les alcools tertiaires non saturés de la série grasse.

5° *Alcools polyvalents.* — En solution concentrée, la glycérine, l'érythrite, la mannite, etc., manifestent une tendance acide. Il faut, en général, plusieurs gouttes de potasse pour arriver à la teinte rouge, qu'on peut ramener à la teinte bleue par un excès de l'alcool polyvalent.

6° *Aldéhyde ordinaire.* — L'aldéhyde acétique vire sous l'influence d'une seule goutte de potasse.

7° *Chloral.* — Il n'en est pas de même du chloral, qu'on peut doser alcalimétriquement. Il se comporte en présence du bleu soluble comme un acide monobasique. $100^{div}$ d'une solution normale d'hydrate de chloral (bien pur) ont exigé $99^{div},5$ de potasse.

Comme le chloral, en se décomposant, sous l'influence de la potasse, donne du chloroforme et une molécule d'acide formique monobasique, on n'a pas à se préoccuper dans ce dosage de la question de savoir s'il y a ou non décomposition. Ce dosage est tout à fait pratique et peut servir pour reconnaître la valeur d'un chloral commercial, si l'on a soin de se placer dans les conditions définies, d'une manière générale, au début de ce travail.

8° *Acide prussique.* — L'acide prussique peut également être dosé, par la méthode acidimétrique, en se servant du bleu soluble comme indicateur. Les résultats sont excellents sur des solutions concentrées d'acide prussique. En solution plus étendue, dans les eaux distillées de laurier-cerise, par exemple, l'acide prussique ne peut plus être dosé sans erreurs notables.

9° La glycocolle, l'alanine se comportent comme des acides. Le dosage de ces substances, qui d'ailleurs n'a aucun intérêt, ne paraît pas pratique, parce que, vers la limite, le virage s'opère peu à peu et que la coloration du liquide tend à disparaître; mais on peut faire voir avec une grande netteté la fonction acide de ces corps, à la fois acides et bases.

10° La taurine est manifestement acide en présence du bleu soluble, comme le glycocolle et l'alanine, et se rapproche ainsi, par une nouvelle propriété, des amines acides. Strecker croyait avoir réalisé la synthèse de la taurine en chauffant l'iséthionate d'ammoniaque. A la suite de ce travail, tous les ouvrages de Chimie considérèrent la taurine comme une amide, l'iséthionamide. En 1875 déjà, j'ai démontré que la taurine n'était pas une amide, qu'elle devait être rapprochée des amines acides, et j'ai appuyé la démonstration en prouvant que la taurine était susceptible : 1° de s'unir aux oxydes métalliques pour donner de véritables sels (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVIII, p. 1398; 1875); 2° de former avec la cyanamide un composé nouveau, la taurocyamine, analogue à la créatine (1).

On observe des faits tout aussi intéressants lorsqu'on se sert de ce réactif comme indicateur de certaines énergies des acides polybasiques.

11° *Acide borique.* — Tous les indicateurs connus, en

(1) Depuis cette époque, Lang a décrit des sels de taurine (*Berichte*, 1876, p. 937), et Dietrich (*J. p. Chem.* (18), 63; 1878) a préparé et décrit la taurocyamine, sans rien ajouter aux données de mon Travail. L'un et l'autre de ces chimistes négligent d'indiquer que les corps qu'ils décrivent avaient été obtenus avant eux.

présence de l'acide borique, virent sous l'influence de la potasse avant la neutralisation complète de l'acide $BoO^2H$. Le borax se comporte comme un alcali vis-à-vis du tournesol, du méthylorange de la phénacétoline et de la phénolphtaléine, et Robert T. Thomson (*Ch. News*, 1883, p. 135) a montré que le méthylorange permet de doser par un acide titré la quantité d'alcali combiné avec l'acide borique, aussi exactement que s'il s'agissait d'un carbonate alcalin.

Le bleu soluble, au contraire, ne commence à virer qu'après la neutralisation complète de l'acide $BoO^2H$. Il indique même la tendance de l'acide borique ($BoO^2H^3$) à se combiner avec $2^{mol}$ de potasse.

$100^{div}$ d'une solution demi-normale d'acide borique ont exigé $54^{div}$ de potasse normale. (Théorie, 50 pour $BoO^2K$).

Aussi le borax, alcalin à tous les réactifs colorés, est-il acide au bleu soluble.

12° *Acide phosphorique.* — Cet acide, monobasique en présence du méthylorange, bibasique en présence de la phénolphtaléine (Thomson), se révèle tribasique avec le bleu soluble. Les phosphates tribasiques alcalins étant éminemment décomposables par l'eau, le virage s'opère graduellement vers la fin.

$100^{div}$ d'une solution concentrée de phosphate de soude, titré à l'acide, avec le méthylorange comme indicateur, ont exigé $59^{div}$ d'acide sulfurique. $100^{div}$ de la même solution avec le bleu comme indicateur ont exigé $50^{div}$ de potasse normale avant que le virage commence.

Le phosphate disodique, alcalin au tournesol et au méthylorange, neutre à la phénolphtaléine, est donc acide au bleu soluble.

13° L'*acide arsénique* se comporte comme l'acide phosphorique.

14° L'*acide phosphoreux*, monobasique au méthylorange, est bibasique au bleu soluble.

15° L'*acide hypophosphoreux* ne manifeste qu'une tendance biacide.

16° L'*acide carbonique* est bibasique au bleu soluble, de telle sorte que le bicarbonate de potasse, par exemple, qui est alcalin au tournesol et au méthylorange, peut être titré, en présence du bleu soluble, comme un acide, à l'aide d'une solution de potasse.

$100^{div}$ d'une solution normale de bicarbonate de potasse ont exigé $101^{div}$ de potasse normale.

17° *Acides oxybenzoïques*. — L'acide salicylique est monobasique avec tous les réactifs, de même que l'acide lactique. La mesure des quantités de chaleur de neutralisation des phénols bivalents, faite récemment par MM. Berthelot et Werner, permettait de prévoir qu'il n'en serait pas de même de leurs isomères les acides métaoxybenzoïque et paraoxybenzoïque. Voici les résultats obtenus avec l'acide paraoxybenzoïque. Un même volume d'une solution à titre quelconque de cet acide a donné :

1° Avec le méthylorange, virage progressif dès la quatrième goutte de potasse;

2° Avec la phénolphtaléine, $17^{div}$ de potasse normale, puis virage progressif;

3° Avec le tournesol, $14^{div}$;

4° Avec le bleu, $28^{div},5$.

Ainsi, tandis que l'acide salicylique ne révèle sa fonction phénol à aucun réactif, son isomère l'acide paraoxybenzoïque est monobasique avec le tournesol, bibasique avec le bleu soluble. Il vire d'ailleurs progressivement et dès le début avec l'orangé, comme la plupart des acides organiques, et après la saturation de la fonction acide proprement dite avec la phénolphtaléine.

Ces résultats sont conformes aux mesures thermiques

que MM. Berthelot et Werner ont effectuées sur les acides oxybenzoïques. Ils sont bien propres à faire ressortir le parti qu'on peut tirer de ce réactif, tant comme procédé qualificatif, si je puis m'exprimer ainsi, pour rechercher les fonctions des corps, que comme moyen de montrer aux yeux les résultats obtenus par les méthodes thermiques.

# TABLE DES MATIÈRES,

## TOME VIII (6e SÉRIE).

Pages.

Sur l'existence et sur la formation des azotates dans le règne végétal; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ..... 5

Les azotates dans les végétaux. Méthodes d'analyse; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ..... 8

Les azotates dans les végétaux; leur présence universelle; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ..... 26

Les azotates dans les plantes aux diverses périodes de la végétation : plante totale; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ. 32

Les azotates dans les différentes parties des plantes; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ..... 64

Sur la formation du salpêtre dans les végétaux; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ..... 116

Sur la mesure des chaleurs de combustion des éthers de quelques acides organiques comme moyen de déterminer la chaleur de formation de ces acides; par M. W. LOUGUININE..... 128

Recherches expérimentales sur la diffraction; par M. GOUY. 145

De l'action du sulfate de potasse à température élevée sur les phosphates métalliques; par M. H. GRANDEAU..... 193

Chaleur de formation des picrates; par M. TSCHELTZOW.... 233

Sur la chaleur de combustion de la benzine; par MM. STOHMANN, P. RODATZ et HERZBERG..... 253

Sur la chaleur de combustion de la houille; par MM. SCHEURER-KESTNER et MEUNIER-DOLLFUS (troisième Mémoire).. 267

Sur la chaleur de formation de quelques phtalates; par M. ALBERT COLSON..... 282

Pages.

Influence du degré de concentration sur le point de congélation des dissolutions; par M. F.-M. RAOULT..... 289

Méthode universelle pour la détermination des poids moléculaires; par M. F.-M. RAOULT..... 317

Recherches sur la structure des corps cristallisés doués du pouvoir rotatoire; par M. WYROUBOFF..... 340

Combinaisons des nitrates alcalins et du nitrate d'argent; remarques sur la classification des métaux alcalins; par M. ALFRED DITTE..... 418

Sur deux propriétés des uréthanes de la série grasse; par M. ARTH..... 428

De l'influence de la température sur l'aimantation; par M. BERSON..... 433

Recherches sur les apatites et les wagnérites; par M. ALFRED DITTE..... 502

Nouveau moyen d'éprouver la pureté des corps volatils; par M. E. DUCLAUX..... 542

Sur un réactif permettant de déceler la fonction acide des acides faibles et les fonctions congénères de celles des acides; par M. R. ENGEL..... 564

Table des matières du tome VIII (6e série)..... 575

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VIII (6e SÉRIE).

## PLANCHE.

*Pl. I.* — Recherches sur la structure des corps cristallisés doués du pouvoir rotatoire.

11426 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.